DIE CC- UND CH-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON BUTADIEN-1, 3

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Georg Becher
aus Heiligenstadt/Thüringen

Göttingen 1974

DIE CC- UND CH-KOPPLUNGSKONSTANTEN VON BUTADIEN-1, 3

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Georg Becher
aus Heiligenstadt/Thüringen

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. W. Lüttke

Korreferent : Professor Dr. W. A. Bingel

Tag der mündlichen Prüfung : 14. Februar 1974

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Lüttke danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung meiner Untersuchungen und sein stetes persönliches Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0026

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Einleitung und Problemstellung	1
B	Verfahren zur Messung von CC-Kopplungskonstanten	11
	I Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit in der ^{13}C-NMR Spektroskopie	11
	II CC-Kopplungskonstanten zwischen chemisch nicht-äquivalenten Kernen	14
	III CC-Kopplungskonstanten zwischen äquivalenten Kernen	15
C	Darstellung der ^{13}C-markierten Verbindungen	17
	I Das einfach markierte Butadien	17
	II Die doppelt markierten Butadiene	19
	III Die doppelt markierten C_2-Kohlenwasserstoffe	22
	IV Das einfach markierte Styrol	22
D	NMR-spektroskopische Untersuchungen und Ergebnisse	24
	I [1-^{13}C]Butadien	24
	II [1,1,4,4-D_4][2,3-$^{13}C_2$]Butadien	30
	III [1,1,4,4-D_4][1,4-$^{13}C_2$]Butadien	36

			Seite
	IV	[2,3-$^{13}C_2$] Butadien	39
	V	[1,2-$^{13}C_2$] Äthylen	43
	VI	(1,2-D_2] [1,2-$^{13}C_2$] Äthan	44
	VII	[α-^{13}C] Styrol	47
E	Diskussion der Ergebnisse		52
	I	CC-Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Kernen	52
	II	CC-Kopplungskonstanten zwischen nicht-direkt gebundenen Kernen	69
	III	Die CH-Kopplungskonstanten des Butadiens	73
F	Experimenteller Teil		78
	I	Spezielle Darstellungsvorschriften	78
	II	Aufnahme der NMR-Spektren	84
G	Zusammenfassung		85

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle :		Seite :
1	Hydrierungswärmen von Olefinen bei 25°C	2
2	CC-Bindungslängen in Olefinen	3
3	Chemische Verschiebungen in den ^{13}C-NMR Spektren von Olefinen gegen CS_2	5
4	CC-Kopplungskonstanten und Hybridisierung der C_2-Kohlenwasserstoffe	6
5	π-Bindungsanteil an CC-Kopplungskonstanten	7
6	Schema der Kohlenwasserstoffe für die ^{13}C-NMR spektroskopische Untersuchung	8
7	Isotopenverteilung in [1-^{13}C]Butadien (90% ^{13}C) unter Berücksichtigung der natürlichen ^{13}C-Häufigkeit	14
8	Schema der Kopplungskonstanten, die aus den ^{13}C- bzw. ^{1}H-NMR Spektren der Kohlenwasserstoffe 1 bis 7 erhalten werden können	16
9	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus dem ^{1}H-NMR Spektrum von 1-^{13}C Butadien	29
10	Verteilung der ^{13}C-Isotope von[1,1,4,4-D_4] [2,3-$^{13}C_2$]Butadien bei 90 proz. ^{13}C-Anreicherung	30
11	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von[1,1,4,4-D_4][2,3-^{13}C]Butadien	34
12	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von[1,1,4,4-D_4][2-^{13}C] Butadien	36
13	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von[1,1,4,4-D_4][1,4-$^{13}C_2$]Butadien	38

Tabelle :		Seite:
14	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von [1,2-$^{13}C_2$] Äthylen	44
15	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von [1,2-D_2][1,2-$^{13}C_2$] Äthan	46
16	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von [1,2-D_2][1-^{13}C] Äthan	47
17	Chemische Verschiebungen der ^{13}C-Kerne und Kopplungskonstanten J ($C^{\alpha}C^{i}$) von [α-^{13}C] Styrol	49
18	CC-Kopplungskonstanten J($C^{\alpha}C^{i}$) in Benzoesäure, Acetophenon und 1 Phenyläthanol	50
19	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Vinylteil von [α-^{13}C] Styrol	51
20	Experimentelle und berechnete CC-Kopplungskonstanten über Einfachbindungen von Kohlenwasserstoffen	62
21	Beziehungen zwischen den Kopplungskonstanten $^{1}J_{CC}$ über CC-Einfachbindungen und den s-Charakteren	63
22	Experimentelle CC-Kopplungskonstanten und π-Bindungsordnung nach verschiedenen quantenchemischen Methoden	64
23	π-Bindungsordnung der Doppelbindung in Butadien und Äthylen	67
24	Geminale CC-Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen	69
25	Vicinale CC-Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen	71

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung :		Seite:
1	^{13}C-NMR Spektrum von [1-^{13}C]Butadien (1)	25
2	Gedehnter Ausschnitt des ^{13}C-NMR Spektrums von 1	26
3	^{1}H-NMR Spektrum von 1	27
4	Gedehnter Ausschnitt des ^{1}H-NMR Spektrums von 1 im Vergleich zum berechneten Spektrum	28
5	^{1}H-NMR Spektrum von [1,1,4,4-D_4] [2,3-$^{13}C_2$] Butadien	31
6	Halbspektrum des AA'XX'-Spektrums von 2	32
7	AB-Teil des ABX-Spektrum von [1,1,4,4-D_4] [2-^{13}C]Butadien (11)	35
8	^{1}H-NMR Spektrum von [1,1,4,4-D_4][1,4-$^{13}C_2$] Butadien (3)	37
9	Schematische Darstellung des theoretischen ^{13}C-NMR Spektrums von [1,2,3-$^{13}C_3$]Butadien (15)	41
10	^{1}H-NMR Spektrum von [2,3-$^{13}C_2$]Butadien (4)	42
11	^{13}C-NMR Spektrum von [1,2-D_2][1,2-$^{13}C_2$] Äthan	45
12	^{13}C-NMR Spektrum von [α-^{13}C]Styrol (7)	48
13	^{1}H-NMR Spektrum von (7)	50

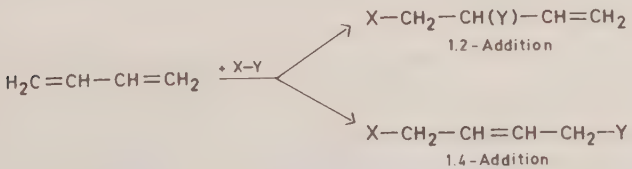
A Einleitung und Problemstellung

Enthält ein Molekül mehrere Doppelbindungen, so beobachtet man ganz unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften, je nachdem, ob die Doppelbindungen durch ein oder mehrere sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome getrennt sind ("isolierte Doppelbindungen") oder ob sie direkt über eine Einfachbindung verknüpft sind ("konjugierte Doppelbindungen").

Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen zeigen das gleiche chemische Verhalten wie einfach ungesättigte Verbindungen. So addiert z. B. Pentadien-1,4 Halogene und Halogenwasserstoffe in der selben Weise wie das Propylen. Die beiden Doppelbindungen sind also voneinander unabhängig.

Demgegenüber besitzen konjugierte Polyene grundsätzlich andere chemische Eigenschaften. Das einfachste Molekül mit zwei konjugierten Doppelbindungen ist das Butadien-1,3[*], dessen Verhalten für die ganze Substanzklasse charakteristisch ist.

So entsteht bei Additionsreaktionen an Butadien nicht nur das 1,2-Additionsprodukt, sondern – je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Anteilen – auch das 1,4-Addukt [1]:



Besonders charakteristisch für diese Fähigkeit konjugierter Diene zur 1,4-Addition ist die Diels-Alder-Reaktion, bei der sich eine aktivierte

[*] Im folgenden stets als Butadien bezeichnet.

Doppelbindung unter Bildung eines cyclischen Produktes in 1,4-Stellung an zwei konjugierte Doppelbindungen addiert [2].

Neben diesen charakteristischen chemischen Eigenschaften zeigen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen auch physikalische Besonderheiten. So haben konjugierte Verbindungen eine größere Bildungswärme und damit eine niedrigere Hydrierungswärme. Die Hydrierungswärme für die zwei isolierten Doppelbindungen in Pentadien-1,4 ist mit 60,8 kcal/Mol etwa doppelt so groß wie die Hydrierungswärme für Penten-1.

Tab. 1 : Hydrierungswärmen von Olefinen bei 25°C [3]

	Hydrierungswärme HW	HW pro Doppelbind.
Penten-1	30,10 kcal/Mol	30,10 kcal/Mol
Pentadien-1,4	60,80 "	30,40 "
Buten-1	30,34 "	30,34 "
Butadien-1,3	57,07 "	28,5 "

Dagegen ist die Hydrierungswärme für Butadien um etwa 3,5 kcal/Mol niedriger als die doppelte Hydrierungswärme der Modellverbindung Buten-1.

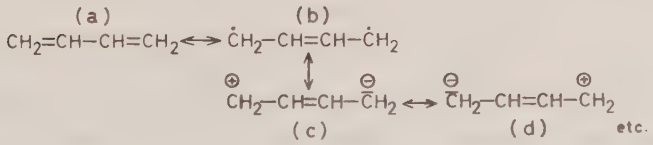
Auch die Werte für die Bindungslängen in konjugierten Systemen weichen von den "normalen" Werten ab. Die Länge der Doppelbindung in Butadien ist nur geringfügig größer als die Länge der C-C Bindung in Äthylen, aber die zentrale Einfachbindung ist erheblich kürzer als der für Äthan gemessene Wert.

Tab. 2 : C-C Bindungslängen in Olefinen

	C=C (Å)	C-C (Å)
Äthylen [4]	1,333	-
Äthan [5]	-	1,534
Butan [6]	-	1,533
Butadien [7]	1,343	1,467
trans Buten-2 [8]	1,347	1,508

Die theoretische Deutung dieser experimentellen Befunde wurde erst mit der Anwendung der Quantenmechanik auf organische Moleküle, besonders seit der Entwicklung der Resonanztheorie, möglich.

Nach der Valence-Bond Theorie entspricht der tatsächliche Grundzustand von Butadien einem Resonanzhydrid von Strukturen mit unterschiedlichem Gewicht [9,10].



Obwohl die Strukturen (b), (c) und (d) nur geringes Gewicht haben, wird dennoch verständlich, weshalb die Länge der zentralen Bindung eine Mittelstellung zwischen Einfach- und Doppelbindung einnimmt.

Die Molecular-Orbital Theorie kommt zu dem gleichen Ergebnis [11,12]. Durch die Koplanarität der p_z-Orbitale der vier Kohlenstoffatome wird

eine Delokalisierung der π-Elektronen über das ganze Molekülgerüst möglich. Man erhält so nach neueren Rechnungen für die zentrale Bindung in Butadien einen gegenüber Äthan erhöhten π-Bindungsgrad von etwa 0,2 [13].

Coulson [14,15] gab als erster zu bedenken, daß die Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen auch stark von deren jeweiligem Hybridisierungsgrad abhängt. In Äthan liegt die C-C Einfachbindung zwischen zwei tetraedrischen (sp^3) Kohlenstoffatomen, während die zentrale Bindung in Butadien zwei Kohlenstoffatome trigonaler (sp^2) Hybridisierung verknüpft. Coulson konnte zeigen, daß mit wachsendem s-Charakter der kovalente Radius eines Kohlenstoff-Atomorbitals und damit die Länge der betreffenden C-C Bindung abnimmt.

Dewar [16,17,18] versuchte nun zu zeigen, daß die Delokalisierung der π-Elektronen in "klassischen" Molekülen, für die nur eine nicht-angeregte Struktur gezeichnet werden kann, vernachlässigbar ist. Die charakteristischen Eigenschaften linear-konjugierter Polyene erklärte er allein auf der Grundlage unterschiedlicher Hybridisierungsgrade der Kohlenstoff-Atomorbitale. Lediglich in aromatischen Verbindungen nahm er eine signifikante Delokalisierung an.

Demgegenüber vertrat Mulliken [19,20] die Ansicht, daß die experimentellen Befunde auch für nicht-aromatische Verbindungen nicht ohne die Annahme einer gewissen Delokalisierung der π-Elektronen erklärt werden können.

Um eine Antwort auf die Frage geben zu können, in welchem Maße die Delokalisierung der π-Elektronen oder die Hybridisierung für die charakteristischen Bindungseigenschaften in linear-konjugierten Polyenen verantwortlich sind, wurden als experimentelle Größen besonders die Hydrierungswärmen [21], die Bindungslängen [7,22], die Kraftkonstanten [23] und die Potentialkurve der inneren Rotation [24,25] herangezogen.

Die bis heute verfügbaren Daten ergeben jedoch noch keine ganz befriedigende Lösung des Problems und erlauben noch keine endgültige Entscheidung zwischen beiden Vorstellungen.

Es erschien deswegen sinnvoll , mit einer unabhängigen Methode Daten zu gewinnen, die die Bindungseigenschaften in Butadien, als einfachsten Vertreter linear-konjugierter Polyene, charakterisieren können. Dazu bot sich besonders die Magnetische-Kernresonanz-Spektroskopie von ^{13}C-markierten Dienen an.

^{13}C-NMR Spektren werden durch zwei Parameter bestimmt :

1. Die chemische Verschiebung der ^{13}C-Resonanzen.
2. Die Spin-Spin Kopplung der ^{13}C-Kerne untereinander und mit anderen Kernen, etwa Protonen.

Da sich nach Friedel und Retcofsky [26] die ^{13}C-chemische Verschiebungen von konjugierten Systemen nicht signifikant von denen nichtkonjugierter Olefine unterscheiden, läßt sich mit ihrer Hilfe keine Aussage über die Verteilung der π-Elektronen in Butadien gewinnen.

Tab. 3 : Chemische Verschiebung in ^{13}C-NMR Spektren von Olefinen gegen CS_2 [26]

	$=CH_2$ (ppm)	$=CH-$ (ppm)
Butadien-1, 3	76, 2	55, 6
Pentadien-1, 4	77, 8	56, 4
Hexadien-1, 5	78, 7	55, 5
Penten-1	79, 3	55, 2

Hingegen sind die Untersuchungen von Spin-Spin-Wechselwirkungen von besonderem Interesse, da sie stark von der elektronischen Umgebung der koppelnden Kerne abhängen [27].

So ergibt sich auf der Grundlage der quantenmechanischen Behandlung der Spin-Spin Kopplung, daß die Kopplungskonstante zwischen direkt gebundenen Kernen $^1J_{AB}$ *) linear abhängig ist vom s-Charakter a_i^2 der Hybridorbitale ϕ (i), die die Bindung bilden [28,29].

$$(1) \qquad {}^1J_{AB} \sim a_A^2 \cdot a_B^2$$

Als erste konnten Lynden-Bell und Sheppard [30] experimentell nachweisen, daß die ^{13}C-^{13}C-Kopplungskonstante **) $^1J_{CC}$ in den C_2-Kohlenwasserstoffen Äthan, Äthylen, Acetylen mit steigendem s-Charakter der Kohlenstoff-Orbitale zunimmt.

Tab. 4 : CC-Kopplungskonstanten und Hybridisierung der C_2-Kohlenwasserstoffe [30].

		$^1J_{CC}$	a_C^2	$a_C^2 \cdot a_C^2$
Äthan	(sp^3-sp^3)	34,6	1/4	0,0625
Äthylen	(sp^2-sp^2)	67,6	1/3	0,1111
Acetylen	(sp-sp)	171,5	1/2	0,2500

Frei und Bernstein [31] bestimmten daraufhin $^1J_{CC}$ für alle sechs möglichen Hybridisierungszustände zweier Kohlenstoffatome, die durch eine formale Einfachbindung verknüpft sind und fanden folgende empirische Beziehung :

$$(2) \qquad {}^1J_{CC} = 575,5 \; a_i^2 \; a_j^2 - 3,4$$

*) Das Symbol ^nJ steht für eine Kopplungskonstante zwischen Kernen, die durch n-1 Atome voneinander getrennt sind.

**) Im folgenden stets nur als CC-Kopplungskonstante bezeichnet.

Hierbei sind a_i^2 und a_j^2 die s-Charaktere der Kohlenstoff-Orbitale ϕ (i) und ϕ (j), die die betreffende Bindung bilden. Für C-C-Mehrfachbindungen waren jedoch die gemessenen Werte der CC-Kopplungskonstanten größer als nach Gleichung (2) zu erwarten gewesen wäre.

Tab. 5 : π-Bindungsanteil an CC-Kopplungskonstanten [31]

	J_{CC} (Hz)	Erwartungswert (Gl. (2))	Differenz (Hz)
$H_2C = CH_2$	67,6	60,5	7,1
HC ≡ CH	171,5	140,4	31,1

Frei und Bernstein nahmen deshalb an, daß diese Zunahme auf einen π-Elektronenanteil an $^1J_{CC}$ zurückzuführen ist und postulierten folgende Abhängigkeit der experimentellen CC-Kopplungskonstanten vom π-Bindungsgrad P_π der Bindung :

$$(3) \quad \frac{J_{CC}\ (\text{beobachtet})}{J_{CC}\ (\text{Sigma-Bindung})} = 1 + \text{const.}\ P_\pi\,(CC)$$

Aus diesen experimentellen Beobachtungen und ihrer theoretischen Begründung [28] ergeben sich nun für unsere Untersuchungen folgende Konsequenzen :

1. Durch die hinreichend genaue Bestimmung der CC-Kopplungskonstanten der mittleren Kohlenstoffatome in Butadien sollte die Größe des π-Bindungsgrades der zentralen Bindung erfaßt werden können.
2. Der Wert der CC-Kopplungskonstanten zwischen den Kohlenstoffatomen C_1 und C_2 sollte beim Vergleich mit dem Wert für Äthylen

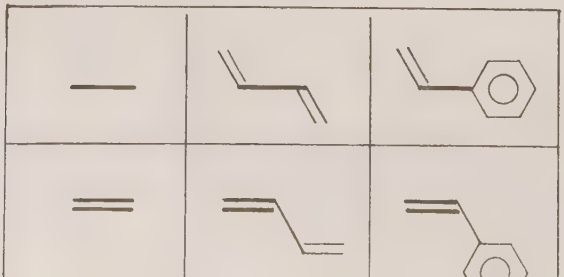
zu einem entsprechenden Ergebnis für die C=C Bindung führen, da einer Erhöhung des π-Bindungsgrades der zentralen Einfachbindung eine Verminderung des π-Bindungsgrades der terminalen Doppelbindung entspricht.

3. Weiterhin ist aus der geminalen bzw. vicinalen CC-Kopplungskonstanten $^{2}J_{(C^1-C^3)}$ bzw. $^{3}J_{(C^1-C^4)}$ eine Aussage über die Verteilung der π-Elektronen entlang des Kopplungsweges zu erwarten.

Um die so erhaltenen Meßdaten vergleichen zu können, war es notwendig, präzise Werte von CC-Kopplungskonstanten über eine Einfachbindung bzw. eine isolierte Doppelbindung zu gewinnen. Es erschien uns daher sinnvoll, die CC-Kopplungskonstanten in Äthan und Äthylen mit der heute wesentlich größeren Meßgenauigkeit nochmals zu bestimmen.

Zur Erweiterung der Untersuchung über die Abhängigkeit von $^{1}J_{CC}$ vom π-Bindungsgrad der C-C Bindungen in Butadien sollte Styrol als weitere Modellverbindung mit einer sp^2-sp^2 Einfachbindung herangezogen werden. Dort besteht nicht wie bei Butadien die Konjugation zwischen zwei Äthylen-Einheiten, sondern zwischen einem Äthylenteil und einem aromatischen Teil. Es ist zu erwarten, daß sich diese Änderung des π-Elektronensystems in einer Änderung des π-Elektronenanteils an $^{1}J_{CC}$ ausdrückt.

Tab. 6 : Schema der Kohlenwasserstoffe für die ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung



Ziel dieser Arbeit war es daher, die CC-Kopplungskonstanten der oben aufgeführten Verbindungen zu bestimmen. Aus der Abhängigkeit der CC-Kopplungskonstanten vom π-Bindungsgrad sollte eine Aussage über das Ausmaß der Delokalisierung der π-Elektronen in Butadien erhalten werden.

Die Messung dieser Größen ist jedoch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da der ^{13}C-Kern – das einzige stabile Isotop des Kohlenstoffs mit einem magnetischen Moment – für die NMR-Spektroskopie sehr viel weniger günstige Eigenschaften besitzt als z. B. das Proton [30].

1. Das magnetische Moment des ^{13}C-Kernes ist um den Faktor 4 kleiner als das des Protons.
2. Die natürliche Häufigkeit des ^{13}C-Isotops beträgt nur 1,108 Prozent.
3. Die Relaxationszeiten des ^{13}C-Kernes sind etwa um den Faktor 10^2 länger als beim Proton.

Insgesamt ist bei gleichem Magnetfeld und gleicher Konzentration die Meßempfindlichkeit für die ^{13}C-Resonanz um den Faktor 5700 kleiner als in der Protonenresonanz. Daher ermöglichten erst neuere apparative Verbesserungen in der NMR-Technik (höhere Feldstärke, Feld-Frequenz-Stabilisierung), sowie die Entwicklung neuer Verfahren (CAT-Verfahren, Protonen-Rauschentkopplung, Fourier-Transform Technik) genaue Untersuchungen der ^{13}C-Resonanzen organischer Moleküle [32, 33, 34].

So ist es heute durch geeignete Kombination der experimentellen Techniken möglich, die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Kerne von 0,1 bis 0,5 molaren Lösungen organischer Verbindungen mit

natürlichem ^{13}C-Gehalt zu bestimmen.

Präzise Messungen von CC-Kopplungskonstanten sind jedoch wegen der geringen natürlichen Häufigkeit von Molekülen mit zwei ^{13}C-Kernen – aus deren Spektren man allein diese Größen bestimmen kann – nur in wenigen besonderen Fällen möglich [35, 36].

Zur Lösung unseres Problems war es daher notwendig, ^{13}C-angereicherte Verbindungen einzusetzen. Diese sollten so markiert sein, daß bei geringem Syntheseaufwand möglichst vielfältige spektroskopische Information zu erhalten war.

Diese Arbeit berichtet nun über die Synthese und die NMR-spektroskopische Untersuchung von spezifisch ^{13}C-markierten Butadienen und von einigen verwandten Bezugsverbindungen. Es werden so alle CC-Kopplungskonstanten ermittelt ; mit Hilfe dieser Daten soll eine Aussage über das Ausmaß der Delokalisierung der π-Elektronen in Butadien als einfachstem Vertreter linear-konjugierter Polyene erhalten werden.

B. Verfahren zur Messung von CC-Kopplungskonstanten

I Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit in der ^{13}C-NMR Spektroskopie

Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses (S/N), das als Maß für die Empfindlichkeit dient, wendet man in der ^{13}C-NMR Spektroskopie insbesondere folgende experimentelle Techniken an :

1. Spektrenakkumulation 37, 38)

Bei herkömmlichen NMR-Spektrometern wird das RF-Feld H_1 kontinuierlich über den Lamorfrequenz-Bereich des beobachteten Kerns varriert (Continous-Wave-Methode = CW). Der ^{13}C-Kern besitzt jedoch lange Spin-Gitter Relaxationszeiten. Um Sättigung und damit ein Verschwinden des Signals zu vermeiden, können deshalb zur Beobachtung der Resonanz nur schwache RF-Felder eingestrahlt werden. Unter diesen Bedingungen ist das S/N-Verhältnis sehr gering.

Die Empfindlichkeit kann jedoch dadurch verbessert werden, daß man das Spektrum viele Male aufnimmt, die einzelnen Spektren speichert und mit Hilfe des CAT-Verfahrens (Computer of Average Transients) addiert. Dabei akkumuliert das Rauschen langsamer als das Signal. Das S/N-Verhältnis läßt sich so bei n-maliger Aufnahme des Spektrums um den Faktor $\sqrt{n}$ vergrößern. Da in der Regel für das Durchfahren des Spektralbereiches ca. 1000 sec benötigt werden, ist dieser Methode eine zeitliche Grenze gesetzt.

2. Puls-Fourier-Transform NMR Spektroskopie 39, 40)

Diese prinzipiellen Schwierigkeiten wurden mit der Entwicklung der Puls-Fourier-Transform (PFT) NMR-Spektroskopie überwunden. Bei dieser Methode werden durch einen energiereichen RF-Puls die Lamor-Frequenzen aller Kerne gleichzeitig angeregt und das magne-

tische Verhalten des Spinsystems als Funktion der Zeit beobachtet. Das Abklingen der transversalen Magnetisierung, der "Free Induction Decay" (FID), nach jedem Puls wird in einem Computer akkumuliert und anschließend durch eine Fourier-Transformation in ein "normales" frequenzabhängiges Spektrum überführt. Da die Empfindlichkeit mit der Wurzel aus der Beobachtungszeit anwächst, kann durch die simultane Beobachtung des gesamten Spektrums das S/N-Verhältnis bei gleicher Aufnahmezeit gegenüber einem konventionellen Spektrum um den Faktor F/Δ verbessert werden [41]. Hierbei bedeutet F die Gesamtbreite des Spektrums und Δ die natürliche Linienbreite. Normalerweise beträgt die Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses etwa eine Zehnerpotenz [39].

Der Vorteil der FT-Methode kann aber auch in einer Zeitersparnis gesehen werden : Um die gleiche Empfindlichkeit wie in der konventionellen Spektroskopie zu erreichen, benötigt man wesentlich kürzere Aufnahmezeiten. Da das S/N-Verhältnis mit der Wurzel der Beobachtungszeit zunimmt, beträgt der Zeitgewinn zwei Zehnerpotenzen.

3. Heteronukleare Doppelresonanz

Die ^{13}C-Kerne befinden sich in den meisten organischen Verbindungen in Nachbarschaft zu anderen magnetischen Kernen, insbesondere Protonen. Durch die Spin-Spin Kopplung zwischen ihnen werden die einzelnen Resonanzlinien der ^{13}C-Kerne in Multipletts aufgespalten. Daher wird zur Vereinfachung der Spektren und zur Erhöhung der Empfindlichkeit in der ^{13}C-NMR Spektroskopie meist die Protonen-Breitbandentkopplung angewandt. Dabei wird die Probe zusätzlich zum kontinuierlichen oder in Form von Pulsen eingestrahlten H_1-Feld mit einer zweiten Radiofrequenz H_2 bestrahlt [42]. Umfaßt das Frequenzband von H_2 den gesamten Bereich der Lamorfrequenzen der Protonen, so fallen alle CH-Multipletts zu je einem intensiven Signal zusammen.

Ein weiterer Vorteil ist, daß bei dieser Spinentkopplung ein Kern-Overhauser Effekt auftritt, der das ^{13}C-Resonanzsignal eines Kohlenstoffatoms mit direkt gebundenen Protonen etwa um den Faktor 3 verstärkt [43].

Unter Anwendung dieser Techniken ist es möglich geworden, die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Kerne auch kleiner Mengen ($\approx$200 mg) organischer Verbindungen mit natürlicher ^{13}C-Häufigkeit präzise zu messen.

4. Anreicherung mit dem ^{13}C-Isotop

Um CC-Kopplungskonstanten gewinnen zu können, ist es notwendig, daß zwei ^{13}C-Atome in einem Molekül vorliegen. Bei Verbindungen mit natürlicher ^{13}C-Häufigkeit ist jedoch die Wahrscheinlichkeit, daß zwei ^{13}C-Kerne benachbart vorkommen sehr gering ($\approx 10^{-4}$). Eine hinreichend genaue Bestimmung der CC-Kopplungskonstanten erfordert daher, trotz hoher Empfindlichkeit durch die heute verfügbare NMR-Technik, eine Anreicherung der Verbindungen mit dem ^{13}C-Isotop.

Statt nun ein Molekül zu synthetisieren, in dem sämtliche C-Atome durch das ^{13}C-Isotop substituiert sind, ist es zweckmäßiger, mehrere Markierungstypen eines Moleküls darzustellen, die jeweils ein oder höchstens zwei ^{13}C-Atome in hoher isotoper Konzentration enthalten [44]. Die Notwendigkeit, zwei ^{13}C-Atome einzuführen, ergibt sich dann, wenn die Kopplungskonstante zwischen chemisch äquivalenten Kernen gemessen werden soll.

II CC-Kopplungskonstanten zwischen chemisch nicht-äquivalenten Kernen

Die CC-Kopplungskonstanten zwischen chemisch nicht äquivalenten Kernen kann man durch Einführung bereits eines ^{13}C-Isotops gewinnen, wenn man zusätzlich das natürliche Vorkommen der benachbarten ^{13}C-Atome ausnutzt[45]. Bei einer 90-prozentigen ^{13}C-Anreicherung eines Kohlenstoffatoms liegen so neben der einfach markierten Verbindung eine genügend hohe Konzentration von doppelt isotop substituierten Molekülen vor ($\approx 1\%$). Die Isotopenverteilung unter Berücksichtigung der natürlichen ^{13}C-Häufigkeit soll am Beispiel von [1-^{13}C]Butadien-1,3 gezeigt werden.

Tab. 7: Isotopenverteilung in [1-^{13}C]Butadien (90% ^{13}C) unter Berücksichtigung der natürlichen ^{13}C-Häufigkeit

Anzahl der ^{13}C-Atome	Isotop	Prozentualer Anteil im Produkt
1	$H_2{}^{13}C=CH-CH=CH_2$	87
2	$H_2{}^{13}C={}^{13}CH-CH=CH_2$	1
2	$H_2{}^{13}C=CH-{}^{13}CH=CH_2$	1
2	$H_2{}^{13}C=CH-CH={}^{13}CH_2$	1
0	$H_2C=CH-CH=CH_2$	9,8
1	$H_2C={}^{13}CH-CH=CH_2$	0,2

Die CC-Kopplungskonstanten zwischen den nichtäquivalenten ^{13}C-Kernen können direkt aus dem ^{13}C-FT-NMR Spektrum bei gleichzeitiger Entkopplung aller Protonen erhalten werden.

III CC-Kopplungskonstante zwischen chemisch äquivalenten Kernen

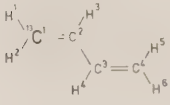
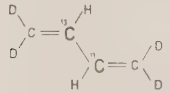
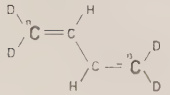
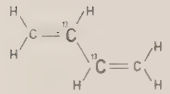
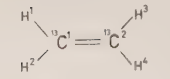
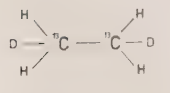
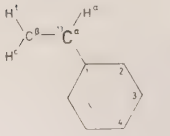
Die Kopplungskonstante zwischen zwei chemisch äquivalenten ^{13}C-Kernen ist dem Spektrum nur dann zu entnehmen, wenn beide Kerne stark mit anderen Kernen, etwa Protonen, koppeln [46]. Um Spektren ausreichender Qualität zu erhalten, ist es bei einem derart erweiterten Spinsystem notwendig, beide Kohlenstoffatome mit dem ^{13}C-Isotop ausreichend zu markieren [47]. Die Analyse der NMR-Spektren ergibt dann neben den CC-Kopplungskonstanten auch die CH-Kopplungskonstanten. Liegt eine magnetische C_2-Symmetrie vor, so können sämtliche Kopplungskonstanten sowohl dem ^{13}C- als auch dem ^{1}H-NMR Spektrum entnommen werden. Wegen der sehr viel größeren Empfindlichkeit ist es daher vorteilhaft, das ^{1}H-NMR Spektrum zu messen. Man kann dabei allzu komplizierte Spektren vermeiden, wenn möglichst wenige Protonen im ^{13}C-markierten Molekül belassen werden ; alle anderen Wasserstoffatome werden durch Deuteriumatome ersetzt und die Spektren unter D-Entkopplungsbedingungen aufgenommen.

Aufgrund dieser Überlegungen haben wir die ^{13}C-markierten Butadiene 1 – 4 synthetisiert, aus deren NMR-Spektren sich sämtliche CC- und CH-Kopplungskonstanten des Butadiens gewinnen lassen [44a]. Ferner wurden die Kohlenwasserstoffe 5 – 7 dargestellt, deren NMR-Daten zum Vergleich herangezogen werden sollen.

In Tabelle 7 sind die CC- und CH-Kopplungskonstanten aufgeführt, die aus den ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren der ^{13}C-markierten Verbindungen (1) – (7) unter den jeweils angegebenen Entkopplungsbedingungen erhalten werden können. Für die Bezeichnung der Kopplungssysteme,

die unter den Kopplungskonstanten aufgeführt sind, wurde das von Richards und Schaefer [48] vorgeschlagene System verwendet.

Tab. 8 : Schema der Kopplungskonstanten, die aus den ^{13}C- bzw. ^{1}H-NMR Spektren der Kohlenwasserstoffe 1 bis 7 erhalten werden können.

	^{13}C	^{1}H
	$\{^{1}H\}$ $J(C^1C^2)$, $J(C^1C^3)$ (AX)	$J(C^1H^n)$ (ABCDEFX)
	$\{D\}$ $J(C^2C^3)$, $J(C^2H^3)$, $J(C^2H^4)$ (AA'XX')	$\{D\}$ $J(C^2C^3)$, $J(C^2H^3)$, $J(C^2H^4)$ (AA'XX')
	$\{D\}$ $J(C^1C^4)$, $J(C^1H^3)$, $J(C^1H^4)$ (AA'XX')	$\{D\}$ $J(C^1C^4)$, $J(C^1H^3)$, $J(C^1H^4)$ (AA'XX')
	$\{^{1}H\}$ $J(C^2C^3)$, $J(C^1C^2)$, $J(C^1C^3)$ (ABX)	$J(C^2C^3)$, $J(C^2H^5)$ (AA'BB'CC'XX')
	$J(C^1C^2)$, $J(C^1H^n)$ (AA'A"A"'XX')	$J(C^1C^2)$ $J(C^1H^n)$ (AA'A"A'"XX')
	$\{D\}$ $J(C^1C^2)$, $J(C^1H^n)$ (AA'A"A"'XX')	$\{D\}$ $J(C^1C^2)$, $J(C^1H^n)$ (AA'A"A"'XX')
	$\{^{1}H\}$ $J(C^\alpha C^\beta)$ $J(C^\alpha C^{1-4})$	$J(C^\alpha H^n)$

C Darstellung der ^{13}C-markierten Verbindungen

Bei der Darstellung der ^{13}C-markierten Verbindungen, die für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen benötigt werden, müssen folgende prinzipiellen Gesichtspunkte berücksichtigt werden :

1. Das Produkt soll in guter Ausbeute und hoher Reinheit aus käuflichen ^{13}C-angereichertem Isotopenmaterial dargestellt werden können.
2. Die Synthese soll einen spezifischen Einbau des ^{13}C-Isotops gestatten.
3. Da ^{13}C-Verbindungen sehr kostspielig sind, soll die Synthese mit kleinen Substanzmengen durchführbar sein.

Mögliche Reaktionsfolgen von geeigneten C-C Verknüpfungsreaktionen, die ausgehend von handelsüblichem ^{13}C-Isotopenmaterial zu den einfach bzw. zweifach markierten Butadienen führen, sind bereits in einer vorausgegangenen Arbeit untersucht worden [44].

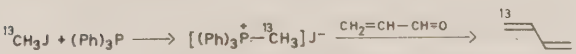
In zahlreichen Versuchen wurden die Synthesen zunächst im Halbmikromaßstab erprobt und die Ausbeute durch entsprechende Modifizierung der Reaktionsbedingungen optimiert.

I Das einfach markierte Butadien

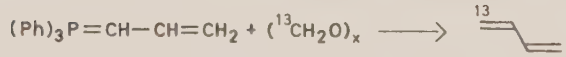
Für die Synthese von [1-^{13}C]Butadien (1) erwies sich die Wittig-Reaktion als besonders geeignet, da sie die Einführung einer Doppelbindung unter milden Bedingungen gestattet und keine Umlagerungen auftreten . Ausgehend von käuflichem Isotopenmaterial ergeben sich

folgende zwei Möglichkeiten :

a) Das Triphenylphosphoniumylid enthält das ^{13}C-Isotop :



b) Die Carbonylkomponente enthält das ^{13}C-Isotop :



Bei Reaktion (a) gelingt zwar die Darstellung des Triphenylphosphoniumjodids in guten Ausbeuten, doch sind nach Untersuchungen von Hauser, Brooks, Miles, Raymond und Butler [49] die Ausbeuten an konjugierten Dienen in der anschließenden Wittig-Reaktion auch bei doppeltem Überschuß an Acrolein nur etwa 10-20%.

Hingegen erhält man auf dem einstufigen Reaktionsweg (b) Butadien in 98%iger Reinheit in 40-45% Ausbeute bezogen auf Paraformaldehyd [50].

Zur Darstellung von (1) mit Hilfe der Wittig-Reaktion (b) wurde nach einer Vorschrift von Corey u. Mitarb. [51] das System DMSO/NaH verwendet, da hiermit gute Ausbeuten erzielt werden und die Isolierung des leichtflüchtigen Produkts aus dem Reaktionsmedium keine Schwierigkeiten bereitet. Dem ^{1}H-NMR Spektrum zufolge enthielt das Produkt neben [1-^{13}C]Butadien noch geringe Mengen (etwa 3%) einer weiteren niedermolekularen olfinischen Verbindung - vermutlich Propen - was sich durch die Reaktion des Triphenylphosphinpropylens

mit geringen Mengen Wasser erklären läßt, die bei dem 16 stündigen Rühren der Reaktionsmischung in die Apparatur eingedrungen sein können :

$$(Ph)_3P{=}CH{-}CH{-}CH_2 + H_2O \longrightarrow [(Ph)_3\overset{+}{P}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2]OH^-$$

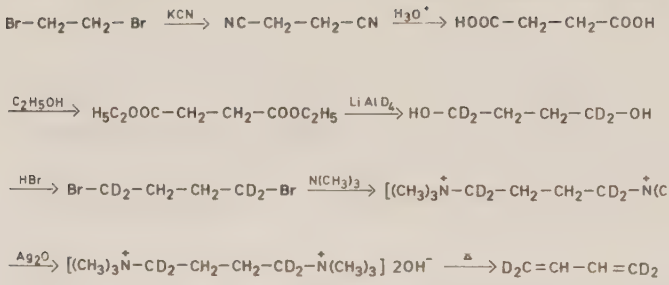
Das instabile Triphenylphosphonium-Hydroxid kann nun in Triphenylphosphinoxid und Propen zerfallen [52] :

$$[(Ph)_3\overset{+}{P}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2]OH^- \longrightarrow (Ph)_3P{=}O + CH_3{-}CH{=}CH_2$$

Auf eine Abtrennung der Verunreinigung wurde verzichtet, da die geringen Mengen sich nicht störend auf das NMR-Spektrum auswirkten.

II Die doppelt markierten Butadiene

Die Darstellung der doppelt markierten Butadiene 2, 3 und 4 ließ sich auf dem folgenden Reaktionsweg verwirklichen, der von Mann und Nystrom [53] bereits zur Darstellung von [2,3-^{14}C]Butadien beschrieben wurde.



Obwohl diese Reaktionsfolge über viele Stufen verläuft, ist sie aus folgenden Gründen von Vorteil :

a) Sie läßt sich für alle drei doppelt markierten Butadiene 2 , 3 und 4 verwenden.

b) Eine Isolierung und Reinigung der Zwischenstufen, die oft zu erheblichen Substanzverlusten führen, ist hier nicht notwendig.

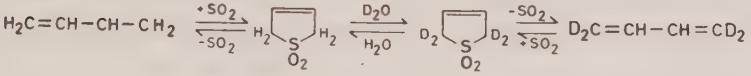
c) Das Produkt fällt in hoher Reinheit an.

1. [1,1,4,4-D_4][2,3-$^{13}C_2$]Butadien 2 wurde so ausgehend von käuflichem [1,2-$^{13}C_2$]1,2-Dibromäthan (90% ^{13}C) in einer Gesamtausbeute von 47% dargestellt.

2. Zur Synthese von [1,1,4,4-D_4][1,4-$^{13}C_2$]Butadien 3 wurde in der ersten Reaktionsstufe entsprechend unmarkiertes 1,2-Dibromäthan und eine doppelt molare Menge [^{13}C]Kaliumcyanid (90% ^{13}C) eingesetzt. Da jedoch nur eine sehr geringe Menge Isotopenmaterial (7,8 mMol) zur Verfügung stand, wurde zur besseren Hand-

habung der kleinen Substanzmengen vor der Veresterung die Menge an Bernsteinsäure durch Hinzufügen von unmarkierter Bernsteinsäure um 25% erhöht. Demzufolge bestand das Produkt aus einem Gemisch von 65% doppelt markiertem, 14% einfach markiertem und 21% unmarkiertem Tetradeuterobutadien.

3. Zunächst lag es nahe, [2,3-^{13}C]Butadien 4 durch Entdeuterierung von 2 darzustellen. Nach Cope, Berchthold und Ross [54] gelingt der Austausch der α-Protonen im Butadiensulfon durch Deuteronen mit D_2O in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumcarbonat.



Durch Umkehrung dieser Reaktion sollte sich [2,3-$^{13}C_2$]Butadien aus 2 gewinnen lassen. Wir setzten daher zunächst 2 mit einem Überschuß SO_2 und Pyrogallol als Polymerisationsinhibitor im Autoklaven um. Es gelang jedoch nicht, die α-ständigen Deuteronen in dem entstandenen Butadiensulfon durch mehrmaliges Behandeln mit H_2O durch Protonen zu substituieren.

Wir stellten daher 4 auf dem gleichen Weg wie 2 aus [1,2-$^{13}C_2$] 1,2-Dibromäthan dar, wobei die Reduktion des Bernsteinsäureesters mit $LiAlH_4$ statt $LiAlD_4$ durchgeführt wurde.

III Die doppelt markierten C_2-Kohlenwasserstoffe

1. [1,2-$^{13}C_2$]Äthylen (5) brauchte nicht synthetisiert zu werden, da es direkt von Sharp und Dohme, München in einer ^{13}C-Anreicherung von 90% bezogen werden konnte.

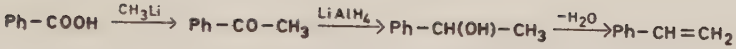
2. Durch katalytische Addition von molekularem Deuterium an 5 sollte im folgenden [1,2-D_2][1,2-$^{13}C_2$]Äthan (6) dargestellt werden.

Die Umsetzung von Deuterium mit Äthylen in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren führt nur zu einer Mischung verschiedener isotoper Äthanmoleküle $C_2H_{6-x}D_x$ $(0 \leq x \leq 6)$.[55] Der Anteil von $C_2H_4D_2$ ist gewöhnlich geringer als 50%. Jedoch katalysiert nach Conner, Innes und Kokes[56] Zinkoxid bei Raumtemperatur die Reaktion von D_2 mit Äthylen unter ausschließlicher Bildung von [1,2-D_2]Äthan.

Durch eine Modifizierung der angegebenen Vorschrift für den Halbmikromaßstab konnten wir 5 quantitativ in 6 überführen.

IV Einfach markiertes Styrol

Da Carboxyl-^{13}C Benzoesäure als Isotopenmaterial zur Verfügung stand, schien uns für die Synthese von [α-^{13}C]Styrol (7) folgender Reaktionsweg geeignet :



[Carbonyl-^{13}C]Acetophenon konnte nach einer Vorschrift von Jørgenson [57] durch Umsetzung des Lithiumsalzes der Benzoesäure mit Methyllithium erhalten werden. Die Reduktion mit $LiAlH_4$ zu 1-Phenyläthanol und anschließende Dehydratisierung des Alkohols in der Gasphase über Aluminiumoxid [58] führt schließlich zu dem gewünschten Produkt. Es gelang auf diese Weise, 7 in einer Ausbeute von 55% bezogen auf [Carboxyl-^{13}C]Benzoesäure darzustellen.

D NMR-spektroskopische Untersuchungen und Ergebnisse

I [1-^{13}C] Butadien (1)

1. Das ^{13}C-NMR Spektrum von 1

Da 1 ausgehend von 90 proz. angereichertem Paraformaldehyd synthetisiert wurde, lagen neben 1 noch 10% unmarkiertes Butadien und – wegen der natürlichen Häufigkeit des ^{13}C-Isotops – jeweils 1% der dimarkierten Verbindungen 8, 9 und 10 vor, deren Spektren sich dem von 1 überlagern.

$H_2{}^{13}C={}^{13}CH-CH=CH_2$ (8) $\quad H_2{}^{13}C=CH-{}^{13}CH=CH_2$ (9) $\quad H_2{}^{13}C=CH-CH={}^{13}CH_2$ (10)

Abbildung 1 zeigt das ^{13}C-NMR Spektrum des Gemisches von 1, 8, 9 und 10 bei 25,2 MHz, das mit Hilfe der Fourier-Technik unter Protonen-Rauschentkopplung aufgenommen wurde.

Das intensive Signal bei $\delta = -10,40$ ppm ist das Singulett des Spektrums von 1. Das doppelt markierte Isotop 8, in dem der ^{13}C-Kern in 1-Stellung direkt benachbart zu einem zweiten ^{13}C-Kern ist, ergibt ein AX-Spektrum mit einem Dublett bei $\delta = 10.05$ ppm und einem bei $\delta = -10,48$ ppm, deren Aufspaltung der Kopplungskonstanten $^{1}J(C^{1}C^{2})$ entspricht. Der Unterschied von $-0,08$ ppm zwischen der C^{1}-Resonanz von 1 und 8 ist auf eine Isotopenverschiebung zurückzuführen.

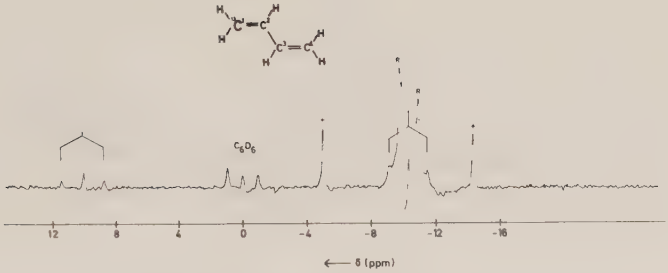


Abb. 1 : ^{13}C-FT-NMR Spektrum einer Lösung von 25,4 Mol-% 1 in C_6D_6 bei Entkopplung der Protonen. Die δ-Werte sind in ppm relativ zu C_6D_6 angegeben. Die mit + gekennzeichneten Signale gehören zu einer olefinischen Verunreinigung, Verunreinigung, die mit R sind Rotationsseitenbanden

Da das Dublett bei δ = -10,48 ppm nahezu unter dem breiten Singulett von 1 verschwindet, wurde zur genauen Bestimmung der CC-Kopplungskonstanten der bei tieferem Feld liegende Teil des Spektrums benutzt. Abbildung 2 zeigt einen 100 Hz breiten Ausschnitt bei δ = 10.06 ppm. Aus dem Abstand der beiden äußeren Linien wurde $^1J(C^1C^2)$ zu 69,1 ± 0,2 Hz bestimmt.

Das AX-Spektrum von 9 besteht ebenfalls aus zwei Dubletts bei δ = 10.06 und δ = -10,40 ppm. Da die Kopplung hier über zwei Bindungen führt, ist eine sehr viel kleinere Kopplungskonstante zu erwarten. Dies hat zur Folge, daß das Dublett bei δ = -10,40 ppm völlig durch das Signal von 1 verdeckt wird. Weiterhin zeigt Abb. 2, daß das Dublett bei δ = 10,06 ppm nicht aufgelöst werden konnte : die mittlere Linie entspricht den sich überlappenden Signalen des Dubletts. Aus der Halbwertsbreite dieses Signals läßt sich daher für $^2J(C^1C^3)$ nur ein oberer Grenzwert von 1 Hz entnehmen.

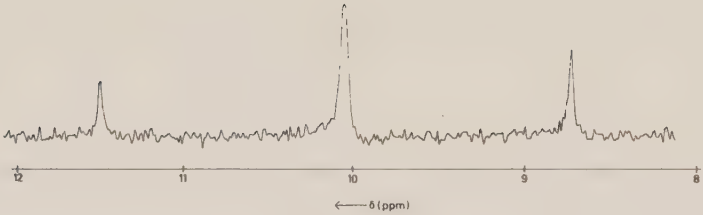


Abb. 2 : Gedehnter Ausschnitt des ^{13}C-FT-NMR Spektrums in Abb. 1 im Bereich von δ = 10,06 ppm. Die δ-Werte sind in ppm relativ zu C_6D_6 angegeben.

Das doppelt markierte Isotop 10 liefert wegen der chemischen Äquivalenz der Kerne nur ein einziges Signal, das mit dem intensiven Signal von 1 zusammenfällt.

2. Das ^{1}H-NMR Spektrum von 1 [59]

Durch die Gegenwart des ^{13}C-Kernes in 1-Stellung wird die magnetische C_2-Symmetrie der sechs Protonen des unmarkierten Butadiens aufgehoben. Es ergibt sich ein stark gekoppeltes 7-Spin System vom Typ ABCDEFX mit mehreren hundert Linien großer und mittlerer Intensität. Das gesamte Spektrum umfaßt etwa 250 Hz.

Neben 1 lag noch etwa 10% unmarkiertes Butadien vor, dessen Spektrum sich dem von 1 überlagert. Es wurden daher zunächst die Linien des unmarkierten Butadiens ermittelt, dessen Protonenspektrum bereits gemessen worden war [24,60].

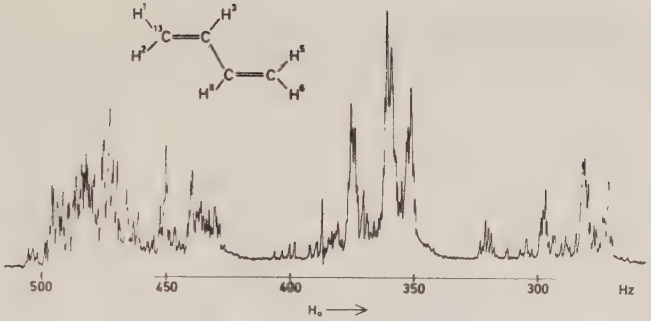


Abb. 3 : 100 MHz Protonenspektrum einer Lösung von 75,5 Mol-% 1 in Cyclohexan. Die Frequenzen sind in Hz relativ zu Cyclohexan angegeben.

Die Zuordnung der Linien von 1 erfolgte dann mit Hilfe der Methode der "effektiven chemischen Verschiebung" [61], bei der das Spektrum als Überlagerung zweier Subspektren betrachtet wird. In dem einen Subspektrum sind die Protonen, die direkt an den ^{13}C-Kern gebunden sind, weniger stark mit den anderen Kernen gekoppelt, während in dem zweiten Subspektrum die Kopplung zwischen allen Protonen sehr stark ist.

Das Spektrum wurde mit Hilfe des iterativen Computer-Programms LAOCOON [62] analysiert. Zunächst wurden nur die sechs verschiedenen CH-Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen variiert, wobei die von Hobgood und Goldstein [60] angegebenen HH-Kopplungskonstanten eingesetzt wurden. Nachdem wir auf diese Weise genäherte Werte für die CH-Kopplungskonstanten erhalten hatten, haben wir nunmehr alle HH-Kopplungskonstanten variiert. Für die abschließende Iteration wurden 341 experimentelle Frequenzen benutzt. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Linien zeigt Abbildung 4 für einen 50 Hz breiten Teil des Spektrums.

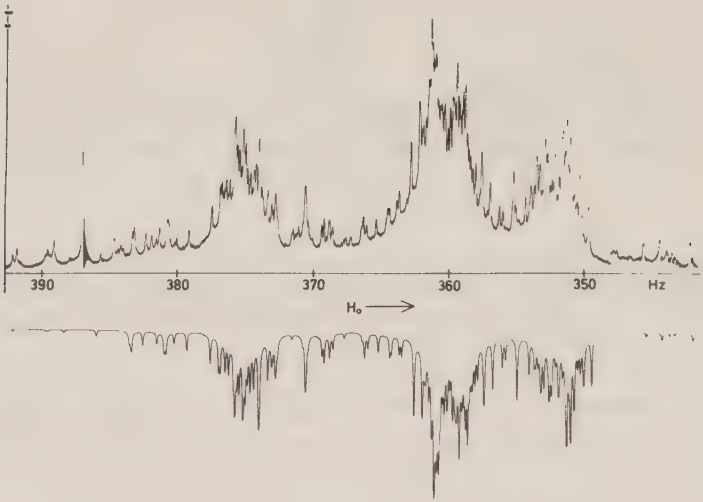


Abb. 4 : Gedehnter Ausschnitt des 100 MHz Protonenspektrums von 1 (oberer Teil) im Vergleich zum berechneten Spektrum (unterer Teil).

Die Frequenzen sind in Hz relativ zu Cyclohexan angegeben.

Die erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind mit ihren Standardabweichungen in der folgenden Tabelle zusammengefaßt :

Tab. 9 : Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten aus dem ^{1}H-NMR Spektrum von 1 [a].

	H^1	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6	^{13}C
H^1	356,178	1,740	10,145	-0,844	0,618	1,320	159,211
	0,004	0,004	0,005	0,005	0,004	0,006	0,008
H^2		367,508	17,015	-0,811	0,737	0,618	154,906
		0,005	0,005	0,005	0,006	0,004	0,009
H^3			483,092	10,375	-0,811	-0,844	-0,054
			0,004	0,007	0,005	0,005	0,009
H^4				483,194	17,015	10,145	4,431
				0,005	0,005	0,005	0,009
H^5					367,727	1,740	-1,115
					0,004	0,004	0,008
H^6						356,401	0,031
						0,004	0,008

a) Alle Parameter sind in Hz angegeben. Werte in der Diagonalen sind die chemischen Verschiebungen gegen Cyclohexan ; alle anderen Werte sind Kopplungskonstanten. Unter den NMR-Parametern sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben. Zur Nummerierung der Atome siehe Abb. 3.

In unmarkiertem Butadien sind wegen der C_2-Symmetrie des Spinsystems die chemischen Verschiebungen der Protonenpaare H^1 und H^6, H^2 und H^5, H^3 und H^4 gleich. Die in [1-^{13}C] Butadien beobachteten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind Differenzen zwischen Isotopenverschiebungen, die durch die Anwesenheit des ^{13}C-Kernes verursacht werden.

Die von uns ermittelten HH-Kopplungskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den von Hobgood und Goldstein [60] gemessenen Werten. Einige Kopplungskonstanten differieren jedoch von dem von Segre u. M. [24] angegebenen Datensatz um einen Betrag der außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

II [1,1,4,4-D_4] [2,3-$^{13}C_2$] Butadien (2)

Da bei der Synthese von 2 von Isotopenmaterial ausgegangen worden war, das zu 90% mit dem ^{13}C-Isotop angereichert war, bestand das Produkt aus einer Mischung von 81% doppelt markiertem, 18% einfach markiertem und 1% unmarkiertem Tetradeuterobutadien.

Tab. 10 : Verteilung der ^{13}C-Isotope von 2 bei 90 proz. ^{13}C-Anreicherung

Zahl der ^{13}C-Atome	Markierungstyp		Spektrentyp bei D-Entkopplung	Prozentualer Anteil
2	$D_2C=\overset{13}{C}H-\overset{13}{C}H=CD_2$	2'	AA'XX'	81
1	$D_2C=\overset{13}{C}H-CH=CD_2$	11	AA'X	18
0	$D_2C=CH-CH=CD_2$	12	A_2	1

Unter D-Entkopplungsbedingungen bilden die magnetischen Kerne von 2' ein AA'XX'-System. Da das Gesamtspektrum symmetrisch ist, haben wir die Kopplungskonstanten des Systems nicht aus dem ^{13}C-Spektrum

(XX'-Teil), sondern wegen der wesentlich höheren Meßgenauigkeit aus dem Protonenspektrum ermittelt. Diesem Spektrum sind die von 11 und 12 überlagert :

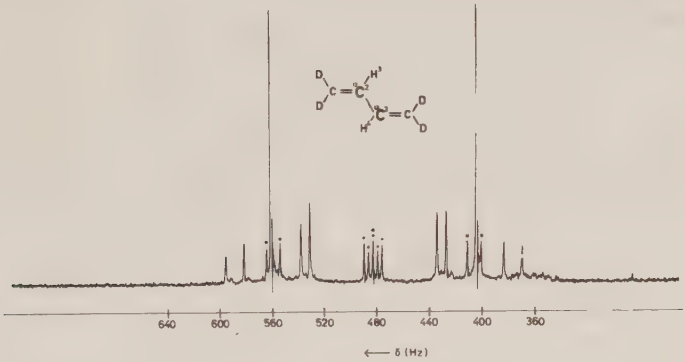
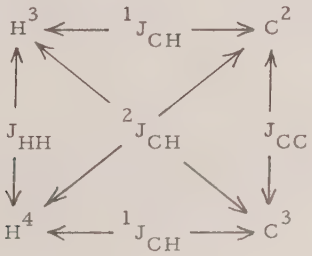


Abb. 5 : 100 MHz Protonenspektrum einer Lösung von 65,0 Mol-% 2 in Cyclohexan bei Entkopplung der Deuteronen. Die Frequenzen sind relativ zu Cyclohexan angegeben. Die mit einem Stern gekennzeichneten Linien bilden das AA'X-Spektrum von 11 , die mit zwei Sternen das A_2-Spektrum von 12 .

Das AA'XX'-System von 2' wird durch die vier Kopplungskonstanten J_{HH}, J_{CC}, $^1J_{CH}$ und $^2J_{CH}$ charakterisiert :



Mit Hilfe der X-Näherung und unter Berücksichtigung der Symmetrie des Spinsystems läßt sich der AA'-Bereich des AA'XX'-Spektrums in zwei Subspektren vom Typ a_2 und je ein symmetrisches bzw. antisymmetrisches ab-Subspektrum zerlegen [61,63]. Gleiches gilt für den XX'-Bereich.

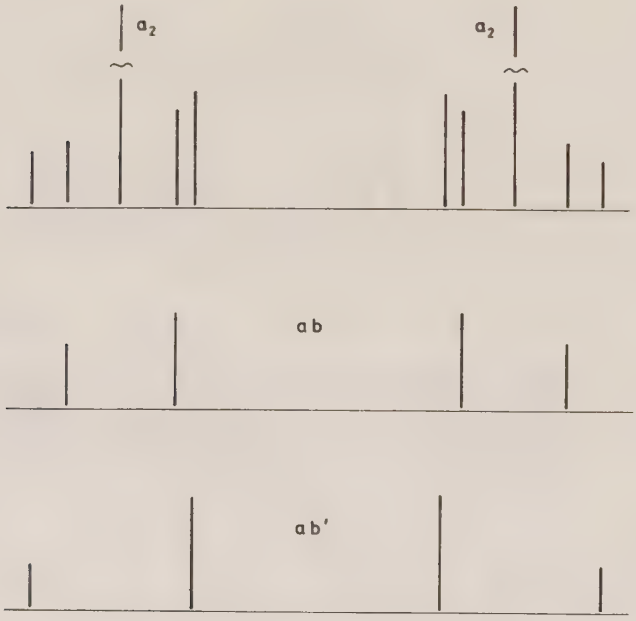


Abb. 6 : Halbspektrum des AA'XX'-Spektrums von 2' mit dem symmetrischen und antisymmetrischen ab-Subspektrum.

Dabei hängen die Parameter der Subspektren durch folgende Transformationsgleichungen mit den Parametern des AA'XX'-Spektrums zusammen [64]:

$$a_2 : \quad \nu_a = \nu_H \pm 1/2\, N$$

(4)
$$ab : \Delta\nu_{ab} = L \qquad J_{ab} = K$$

$$ab' : \Delta\nu_{ab} = L \qquad J_{ab} = M$$

Hierbei bedeuten N und L die Summe bzw. Differenz der zwei CH-Kopplungskonstanten sowie K und M die Summe bzw. Differenz der CC- und HH-Kopplungskonstante :

$$J_{HH} + J_{CC} = K \qquad {}^1J_{CH} + {}^2J_{CH} = N$$

$$J_{HH} - J_{CC} = M \qquad {}^1J_{CH} - {}^2J_{CH} = L$$

Die Analyse der einfachen Subspektren lieferte die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen in 2', die in Tabelle 11 aufgeführt sind.

Anhand des experimentellen Spektrums kann man nicht feststellen, welches ab-Subspektrum den symmetrischen und welches den antisymmetrischen Übergängen zuzuordnen ist. Da somit nicht zwischen $K = J_{HH} + J_{CC}$ und $M = J_{HH} - J_{CC}$ unterschieden wird, können die Vorzeichen von J_{HH} und J_{CC} nicht aus dem Spektrum ermittelt werden [64].

In Übereinstimmung mit der Theorie wird jedoch angenommen, daß ${}^1J_{CC}$ stets positiv ist [65]; für J_{HH} ergibt sich aus dem Protonenspektrum von 1 ein positives Vorzeichen.

Tab. 11 : Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in 2' [a].

	H^3	H^4	C^2	C^3
H^3	482,103 0,005	10,373 0,012	152,742 0,011	4,068 0,011
H^4		482,103 0,005	4,068 0,011	152,742 0,011
C^2			254 [b]	53,700 0,012
C^3				254 [b]

a) Unter den in Hz angegebenen Daten sind die Standardabweichungen aufgeführt, die mit Hilfe des LAOCOON-Programms erhalten wurden. Die chemischen Verschiebungen der Protonen wurden relativ zu Cyclohexan gemessen. Zur Nummerierung der Atome siehe Abb. 5 .

b) Die chemische Verschiebung der ^{13}C-Kerne gegen C_6D_6 wurde dem ^{13}C-NMR Spektrum von 1 entnommen.

Der AB-Teil des ABX-Spektrums von 11 besteht aus acht Linien (siehe Abb. 5). Auch hier wurden die NMR-Parameter mit Hilfe der subspektralen Analyse [61] ermittelt : In der X-Näherung kann der Effekt des ^{13}C-Kernes auf die AB-Kerne (H^3 und H^4) durch Ersatz der chemischen Verschiebungen $\nu(H^3)$ und $\nu(H^4)$ durch "effektive chemische Verschiebungen" ν_a und ν_b berücksichtigt werden [66]:

$$\nu_a = \nu(H^3) \pm 1/2\ {}^1J_{CH} \qquad (5)$$

$$\nu_b = \nu(H^4) \pm 1/2\ {}^2J_{CH}$$

Der AB-Teil läßt sich daher in zwei ab-Subspektren zerlegen, je eines für die beiden Werte der magnetischen Quantenzahl des ^{13}C-Kernes $m_C = + 1/2$ und $m_C = - 1/2$.

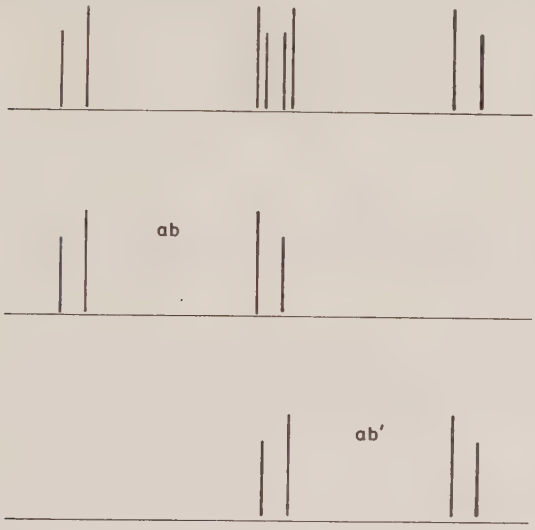


Abb. 7 : AB-Teil des ABX-Spektrums von 11 mit den beiden ab-Subspektren.

Die Analyse der beiden ab-Spektren ergab folgende Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen :

Tab. 12 : Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in 11 [a].

	H^3	H^4	C^2
H_3	482,167 0,005	10,413 0,008	152,820 0,011
H_4		482,326 0,005	3,995 0,011
C_2			254 [b]

a) Unter den in Hz angegebenen Daten sind die Standardabweichungen aus dem LAOCOON-Programm aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind relativ zu Cyclohexan gemessen.

b) siehe Fußnote b in Tab. 11 .

Die CH- und HH-Kopplungskonstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten aus dem AA'XX'-Spektrum überein. Für das Proton H^3, das unmittelbar an das ^{13}C-Atom gebunden ist, wird eine Isotopenverschiebung von 0,16 Hz nach höherem Feld relativ zu H^4 beobachtet.

III [1,1,4,4-D_4][1,4-$^{13}C_2$]Butadien (3)

Das Produkt bei der Synthese von 3 bestand zu 65% aus doppelt markiertem, 14% einfach markiertem und 21% unmarkiertem Tetradeuterobutadien.

$D_2{}^{13}C=CH-CH={}^{13}CD_2$ (3') $D_2{}^{13}C=CH-CH=CD_2$ (13) $D_2C=CH-CH=CD_2$ (14)

Abbildung 8 zeigt das 100 MHz Protonenspektrum des Gemisches bei Entkopplung der Deuteronen.

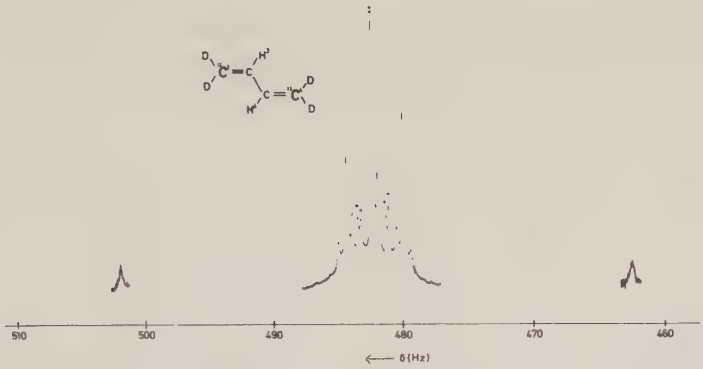


Abb. 8 : 100 MHz Protonenspektrum einer Lösung von 40,0 Mol-% 3 in Cyclohexan bei Entkopplung der Deuteronen. Die Frequenzen sind relativ zu Cyclohexan angegeben. Die beiden äußersten Resonanzlinien wurden bei größtmöglicher Verstärkung gemessen.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in 3 , die durch die oben beschriebene subspektrale Ananlyse des AA'XX'-Spektrums erhalten wurden, sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Die CH- und HH-Kopplungskonstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten überein, die wir bereits aus dem ^{1}H-NMR Spektrum von 1 erhalten haben (siehe Tab. 9). Wie im Fall von 2' kann das Vorzeichen der CC-Kopplungskonstanten $^{3}J(C^{1}C^{4})$ dem Spektrum nicht entnommen werden. In der Literatur wurden bisher noch keine Angaben über das Vorzeichen von vicinalen CC-Kopplungskonstanten gemacht. Es ist jedoch mit Hilfe eines Doppelresonanz-Experiment möglich, zwischen dem symmetrischen und dem antisymmetrischen ab-Subspektrum und damit zwischen $K = J_{HH} + J_{CC}$ und

$M = J_{HH} - J_{CC}$, sodaß das Vorzeichen von J_{CC} bestimmt werden kann[67].

Tab. 13 : Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in 3' [a].

	H^3	H^4	C^1	C^4
H^3	481,775 0,008	10,305 0,015	0,010 0,021	4,420 0,021
H^4		481,775 0,008	4,420 0,021	0,010 0,021
C^1			-262 [b]	9,270 0,015
C^4				-262 [b]

a) Unter den in Hz angegebenen Daten sind die Standardabweichungen aus dem LAOCOON-Programm aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind relativ zu Cyclohexan gemessen. Zur Numerierung der Atome siehe Abb. 8

b) siehe Fußnote b in Tab. 11.

Von den acht Linien im AB-Teil des ABX-Spektrums des mono-markierten Isotops 13 konnten nur vier Linien beobachtet werden, da die Intensität der vier äußeren Linien unter der Empfindlichkeit des Spektrometers lag. Dies läßt sich auf der Grundlage der subspektralen Analyse erklären :

Aus den Gleichungen (5) folgt für die Differenz der effektiven chemischen Verschiebung in beiden ab-Subspektren :

$$\Delta \nu (ab) = \Delta\nu (H^3H^4) + 1/2({}^2J_{CH} - {}^3J_{CH})$$

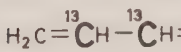
$$\Delta \nu (ab') = \Delta\nu (H^3H^4) - 1/2({}^2J_{CH} - {}^3J_{CH})$$

Da die Differenz der CH-Kopplungskonstanten klein ist gegen $J(H^3H^4)$ und $\Delta\nu(H^3H^4)$ annähernd Null ist, sind auch $\Delta\nu(ab)$ und $\Delta\nu(ab')$ klein gegen $J(H^3H^4)$. Je größer aber das Verhältnis $J_{ab} / \Delta\nu(ab)$, desto geringer wird die Intensität der vier äußeren Linien des ab-Quartetts gegenüber den inneren Linien. Sie war in diesem Fall kleiner als die Empfindlichkeit des Spektrometers.

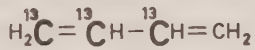
IV [2.3-$^{13}C_2$] Butadien (4)

1. Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 4

Das Produkt bei der Synthese von 4 bestand aus einem Gemisch von 79% doppelt, 18% einfach markiertem und 1% unmarkiertem Butadien. Wegen der natürlichen ^{13}C-Häufigkeit der Kohlenstoffatome C^1 und C^4 besaßen etwa 2% der Moleküle je ein ^{13}C-Atom in 1-, 2- und 3-Stellung (15).



4



15

Bei Entkopplung aller Protonen bilden die ^{13}C-Kerne C^2 und C^3 in 4 ein A_2-System, dessen Spektrum aus einer einzigen Linie besteht. Diesem Spektrum überlagert sich mit sehr viel geringerer Intensität das ABX-Spektrum von 15. Die Analyse dieses Spektrums sollte die Kopplungskonstanten $^1J(C^1C^2)$, $^1J(C^2C^3)$ und $^2J(C^1C^3)$ ergeben. Die geringe Konzentration von 15 und die begrenzte Speicherkapazität des CAT erlaubten es jedoch nicht, alle Linien des ABX-Spektrums zu bestimmen.

So konnten in dem AB-Teil (C^2 und C^3), des ABX-Spektrums, der aus zwei ab-Subspektren besteht, nur die jeweils inneren zwei Signale der beiden ab-Quartetts gemessen werden, während die 4 äußeren intensitätsschwachen Linien nicht beobachtet werden konnten. Ebenso wurden in dem X-Teil (C^1) des Spektrums nur vier statt der erwarteten sechs Linien beobachtet.

Eine vollständige Analyse des Spektrums war daher nicht möglich. Aus den gemessenen Linien konnte nur die Summe der beiden Kopplungskonstanten $^1J(C^1C^2)$ und $^2J(C^1C^3)$ zu 68,7 Hz bestimmt werden. Die Kopplungskonstante über die Doppelbindung wurde jedoch bereits aus dem Spektrum von 8 zu 69,1 Hz erhalten (siehe Abb. 1), sodaß sich für die geminale CC-Kopplungskonstante $^2J(C^1C^3)$ ein Wert von -0,4 Hz ergibt. Der sehr kleine Betrag dieser Kopplung macht verständlich, daß das Dublett in dem Spektrum von 9 (siehe Abb. 1 und 2) nicht aufgelöst werden konnte.

Um sicher zu gehen, daß die Intensität der Linien, die im Rauschen untergehen, tatsächlich sehr gering ist, wurde das theoretische ^{13}C-NMR Spektrum von 15 mit Hilfe des LAOCOON-Programms berechnet, das in der Abbildung 9 dargestellt ist. Hierbei wurden die oben angegebenen CC-Kopplungskonstanten des Butadiens verwendet und für die Differenz der Resonanzfrequenzen von C^2 und C^3, die durch die Isotopenverschiebung verursacht wird , ein Wert von 2 Hz angenommen. Wie aus Abbildung 9 zu ersehen ist, sind die Intensitäten der äußeren Linien relativ zu den inneren Linien sowohl im AB-Teil , als auch im X-Teil sehr gering.

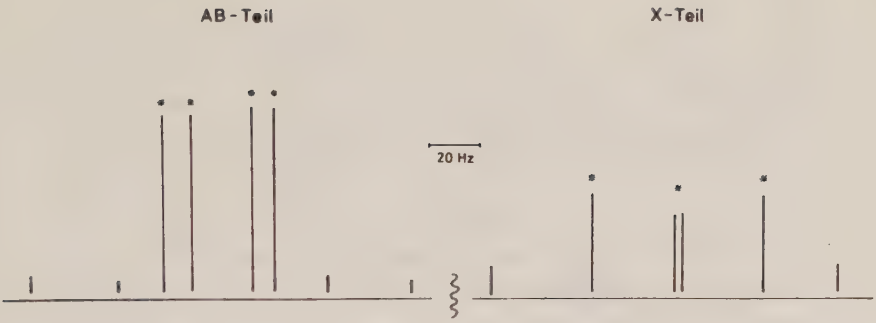


Abb. 9 : Schematische Darstellung des theoretischen ^{13}C-NMR Spektrums von 15. die im experimentellen Spektrum beobachteten Linien sind mit einem Stern gekennzeichnet.

2. Das ^{1}H-NMR Spektrum von 4

Die acht magnetischen Kerne in 4 bilden ein stark gekoppeltes AA'BB'CC'XX'-System . Das äußerst komplexe Spektrum besteht aus mehreren hundert Linien großer und mittlerer Intensität und umfaßt etwa 300 Hz.

Aus diesem Spektrum sollten die noch fehlenden vicinalen CH-Kopplungskonstanten $^{3}J(C^{2}H^{1})$, $^{3}J(C^{2}H^{2})$, sowie die CH-Kopplungskonstanten über vier Bindungen $^{4}J(C^{2}H^{5})$ und $^{4}J(C^{2}H^{6})$ erhalten werden.

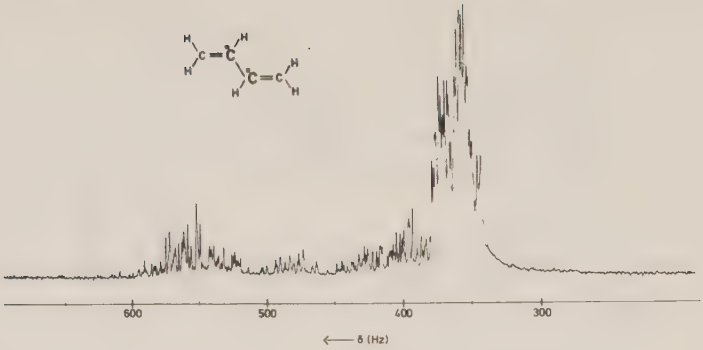


Abb. 10 : 100 MHz-Protonenspektrum einer Lösung von 86,5 Mol-% 4 in Cyclohexan. Die Frequenzen sind in Hz relativ zu Cyclohexan angegeben.

Obschon das Spektrum von sehr guter Qualität war, wurde die sehr aufwendige Analyse des Spektrums im Rahmen dieser Arbeit aus zwei Gründen noch nicht durchgeführt :

1) Die Zuordnung der Linien wurde dadurch sehr erschwert, daß neben 4 noch 18% [2-^{13}C]Butadien vorlag. Das komplizierte Spektrum dieses völlig unsymmetrischen 7-Spinsystems überlagert sich dem von 4 und gibt Anlaß zu einer hohen Liniendichte.

2) Für die CH-Kopplungskonstanten über vier Bindungen von ähnlichen Systemen sind der Literatur keine Daten zu entnehmen, die als geeignete Startparameter für die Berechnung des Spektrums dienen könnten.

V [1,2-$^{13}C_2$] Äthylen (5)

Das ^{1}H-NMR Spektrum des doppelt und des einfach ^{13}C-markierten Äthylens war bereits 1962 von Lynden-Bell und Sheppard [30] gemessen und analysiert worden. Im Rahmen unserer Untersuchungen war es notwendig, die Daten mit der heute wesentlich größeren Meßgenauigkeit nochmals zu bestimmen. Hierzu haben wir das Protonenspektrum einer Lösung von 51,3 Mol-% des Gemisches aus doppelt (81%), einfach (18%) und unmarkiertem (1%) Äthylen in Cyclohexan aufgenommen.

Der A-Teil des AA'A''A'''XX'-Systems des doppelt markierten Äthylens, der aus 42 Linien besteht, läßt sich unter Berücksichtigung der magnetischen C_{2v}-Symmetrie und der X-Näherung in je zwei a_4- und aa'bb'-Subspektren zerlegen [63]. Hiermit konnten bereits einige Kopplungskonstanten und deren relative Vorzeichen bestimmt werden. Durch die anschließende Analyse mit Hilfe des LAOCOON-Programms wurden die in Tabelle 13 aufgeführten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erhalten.

Die HH- und CH- Kopplungskonstanten stimmen gut mit den von Lynden-Bell und Sheppard [30] gemessenen Werten überein, doch liegt die von uns mit großer Präzision gemessene CC-Kopplungskonstante außerhalb der dort angegebenen Fehlergrenze.

Durch die Analyse des AA'A''A'''X-Spektrums des monomarkierten Äthylens, das dem Spektrum von 5 überlagert ist, konnten alle in Tab. 13 angegebenen Werte für die HH- und CH-Kopplungskonstanten bestätigt werden.

Tab. 14 : Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in 5 [a].

	H^1	H^2	H^3	H^4	C^1	C^2
H^1	385,512 0,004	2,385 0,008	11,664 0,007	19,042 0,007	156,147 0,016	-2,429 0,016
H^2		385,512 0,004	19,042 0,007	11,664 0,007	156,147 0,016	-2,429 0,016
H^3			385,512 0,004	2,385 0,008	-2,429 0,016	156,147 0,016
H^4				385,512 0,004	-2,429 0,016	156,147 0,016
C^1					----	67,753 0,008
C^2						----

a) Unter den in Hz angegebenen Daten sind die Standardabweichungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu Cyclohexan gemessen. Zur Numerierung der Atome siehe Tab. 8.

VI [1,2-D_2][1,2-$^{13}C_2$] Äthan (6)

Das Spinsystem der magnetischen Kerne in 6 unterscheidet sich trotz gleicher Anzahl chemisch äquivalenter Kerne von dem des Äthylens 5. Wegen der in der NMR-Zeitskala sehr schnellen Rotation der Methylgruppen sind hier die beiden Protonen innerhalb einer Gruppe magnetisch äquivalent und führen zu einem Spektrum vom Typ $A_2A_2'XX'$. Es gibt folglich nur eine vicinale HH-Kopplungskonstante und die Kopplung zwischen den Protonen einer Methylgruppe wird nicht spektral wirksam [30,68].

Der A-Teil des $A_2A_2'XX'$-Spektrums ist symmetrisch zur Resonanzfrequenz ν_A. Da das bei höherem Feld liegende Halbspektrum von den Seitenbanden und Satelliten des Locksignals (TMS) überlagert wurde, wurden nur die Linien der bei tieferem Feld liegenden Hälfte gemessen.

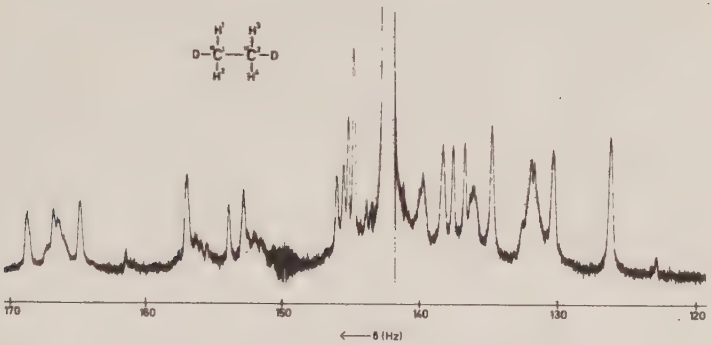


Abb. 11 : Bei tieferem Feld liegende Hälfte des Protonenspektrums einer Lösung von 26,0 Mol-% 6 in Tetramethylsilan bei Entkopplung der Deuteronen. Die Frequenzen sind relativ zu TMS angegeben.

Aus diesem Halbspektrum kann man zwar J_{HH} und J_{CC} erhalten, um jedoch die CH-Kopplungskonstanten bestimmen zu können, muß die Lage der Linien relativ zum Zentrum des A-Teils (ν_A) bekannt sein. Die Resonanzfrequenz der Protonen, die direkt an das ^{13}C-Atom gebunden sind bestimmten wir daher aus dem Spektrum des monomarkierten Äthans, das dem von 6 überlagert ist. Mit Hilfe des LAOCOON-Programms konnten so alle Kopplungskonstanten in 6 ermittelt werden.

Tab. 15 : Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten in 6 [a]

	H^1	H^2	H^3	H^4	C^1	C^2
H^1	82,74 [b]	8,05 0,03	8,05 0,03	8,05 0,03	123,97 0,03	-4,64 0,03
H^2		82,74 [b]	8,05 0,03	8,05 0,03	123,97 0,03	-4,64 0,03
H^3			82,74 [b]	8,05 0,03	-4,64 0,03	123,97 0,03
H^4				82,74 [b]	-4,64 0,03	123,97 0,03
C^1					---	34,49 0,04
C^2						---

a) Unter den in Hz angegebenen Daten sind die Standardabweichungen aufgeführt. Zur Numerierung der Atome siehe Abb. 16 .

b) Die chemische Verschiebung relativ zu TMS wurde dem Spektrum des einfach ^{13}C-markierten Äthylens entnommen.

Von den theoretisch 28 Linien im $A_2A_2'X$-Spektrum des einfach ^{13}C-markierten Äthans konnten 21 Linien gemessen werden. Aus ihnen wurde die chemische Verschiebung ν_A, das Zentrum des A-Teils, bestimmt. Mit dem LAOCOON-Programm wurden die in Tabelle 16 aufgeführten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erhalten.

Tab. 16 : Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten in [1,2-D_2][1-^{13}C]Äthan [a].

	H^1	H^2	H^3	H^4	C^1
H^1	82,74 0,01	8,02 0,01	8,02 0,01	8,02 0,01	124,35 0,02
H^2		82,74 0,01	8,02 0,01	8,02 0,01	124,35 0,02
H^3			82,74 0,01	8,02 0,01	-4,68 0,01
H^4				82,74 0,01	-4,68 0,01
C^1					---

a) Unter den in Hz angegebenen Daten sind jeweils die Standardabweichungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu TMS gemessen. Zur Numerierung der Atome siehe Abb. 11 .

Alle Daten stimmen mit denen von Lynden-Bell und Sheppard [30] gemessenen Werten innerhalb der dort angegebenen relativ großen Fehlergrenzen überein.

VII [α-^{13}C]Styrol (7)

1. Das ^{13}C-NMR Spektrum

Abbildung 12 zeigt das ^{13}C-FT-NMR Spektrum von 7 unter den Bedingungen der Protonen-Rauschentkopplung.

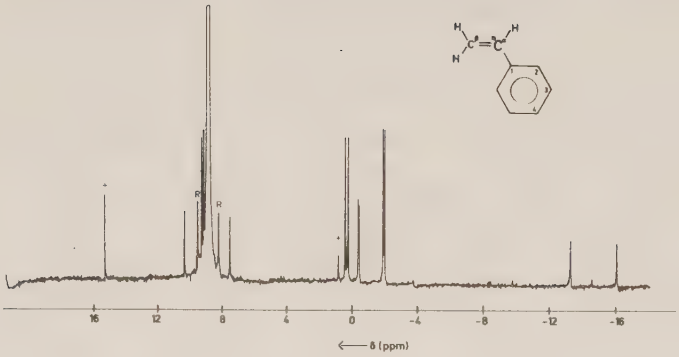


Abb. 12 : ^{13}C-FT-NMR Spektrum einer Lösung von 26,4 Mol-% 7 in $CDCl_3$ bei Entkopplung aller Protonen. Die δ-Werte sind in ppm relativ zu C_6H_6 angegeben. Die mit + gekennzeichneten Linien gehören zu einer Verunreinigung ; die mit R sind Seitenbanden, die durch die Rotation des Probenröhrchens verursacht wurden.

Das einfach ^{13}C-markierte Styrol liefert ein intensives Signal bei δ = -8,67 ppm. Alle übrigen Signale gehören zu den Spektren der Moleküle mit zwei ^{13}C-Atomen.

Die ^{13}C-Kerne in der ortho-, meta- und para-Stellung des Ringes bilden ebenso wie C^1 jeweils ein AX-System mit dem markierten Kohlenstoffatom C^α, dessen Kopplungskonstante sich unmittelbar aus der Dublett-Aufspaltung der ^{13}C-Resonanzen ergibt.

Die Differenz der chemischen Verschiebung von C^α und C^1 (17,2 Hz) ist jedoch klein gegen die Kopplungskonstante $J(C^\alpha C^1)$, sodaß die beiden ^{13}C-Kerne ein AB-System bilden. In einem AB-Spektrum ist nun das Verhältnis der Intensitäten der beiden äußeren Linien zu den inneren Linien I_i gegeben durch das Verhältnis des Abstandes der inneren Linien $\Delta\nu_i$ zum Abstand der äußeren Linien $\Delta\nu_a$:

$$I_a / I_i = \Delta\nu_i / \Delta\nu_a$$

In unserem Fall beträgt $\Delta\nu_i$ 2,8 Hz und — bei einer Kopplungskonstante von etwa 55 Hz — $\Delta\nu_a$ 112,8 Hz. Da das Intensitätsverhältnis I_a/I_i = 1:40 kleiner als die Empfindlichkeit des Spektrometers ist, konnte die Kopplungskonstante über die CC-Einfachbindung nicht erhalten werden. Einen Ausweg könnte die Aufnahme des Spektrums bei höherer Feldstärke bieten. Da die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen C^1 und C^α mit steigender Feldstärke größer wird, wächst auch die Intensität der äußeren Linien des AB-Quartetts.

Tab. 17 : Chemische Verschiebung der ^{13}C-Kerne und Kopplungskonstanten $J(C^\alpha C^i)$ in Styrol [a].

C^i		C^β	C^1	C^2	C^3	C^4
$J(C^\alpha C^i)$	Hz	70,1	---	2,5	4,5	1,5
$\delta(C^i)$	ppm	-14,70	+9,35	-2,06	+0,17	-0,56

a) Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Kerne wurden in einer zweiten Messung relativ zu C_6H_6 bestimmt, nachdem 10% Benzol zugesetzt worden war. Die CC-Kopplungskonstanten sind auf ± 0,15 Hz genau bestimmt. Zur Numerierung der Atome siehe Abb. 12.

Die Synthese von 7 führte ausgehend von [Carboxyl-^{13}C]Benzoesäure über [Carbonyl-^{13}C]Acetophenon und [1-^{13}C]1-Phenyläthanol. Wir haben von allen drei Zwischenprodukten die ^{13}C-FT-NMR Spektren unter den Bedingungen der Protonen-Rauschentkopplung aufgenommen. Die hieraus ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 18 : CC-Kopplungskonstanten $J(C^{\alpha}C^{i})$ in Benzoesäure, Acetophenon und 1-Phenyläthanol [a].

	$J(C^{\alpha}C^{\beta})$	$J(C^{\alpha}C^{1})$	$J(C^{\alpha}C^{2})$	$J(C^{\alpha}C^{3})$	$J(C^{\alpha}C^{4})$
Benzoesäure	---	72,3	2,5	4,5	1
Acetophenon	42,8	52,6	2,8	4,0	1,1
1-Phenyläthanol	38,3	47,2	3,0	3,7	0,8

a) Alle Werte sind in Hz angegeben und auf $\pm$0,2 Hz genau bestimmt. Die Numerierung der C-Atome entspricht dem des Styrols in Abb. .

2. Das ^{1}H-NMR Spektrum

Abbildung 13 zeigt das 100 MHz Protonenspektrum von 7

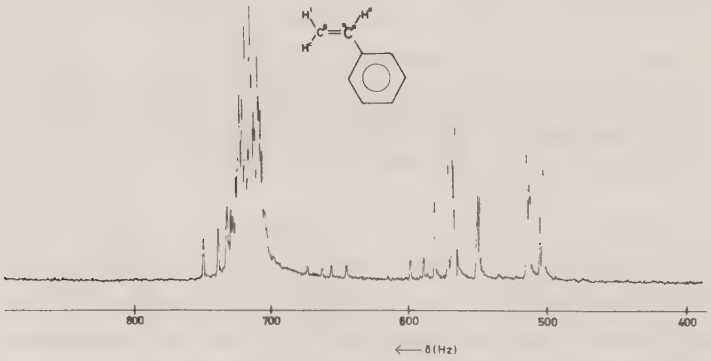


Abb. 13 : 100 MHz Protonenspektrum einer Lösung von 51,0 Mol-% 7 in Tetramethylsilan. Die Frequenzen sind relativ zu TMS angegeben.

Die long-range Kopplungen zwischen den Protonen am aromatischen Ring und den Protonen der Vinylgruppe geben Anlass zu einer hohen Liniendichte. Daher ist die Auflösung der Linien besonders im Bereich der aromatischen Protonen sehr gering. Wir haben daher in erster Näherung das Gesamtspektrum in zwei schwach gekoppelte Teilspektren zerlegt : den Phenylteil und den Vinylteil. Der Vinylteil wurde nun als ABCX-Spektrum behandelt, bei dem die Resonanzfrequenzen als Schwerpunkte der relativ breiten Linien gemessen wurden. Mit Hilfe des LAOCOON-Programms wurden auf diese Weise die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Vinylteil von 7 erhalten.

Tab. 19 : Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Vinylteil von 7 [a].

	H^{α}	H^{c}	H^{t}	C^{α}
H^{α}	656,54 0,02	17,62 0,02	10,91 0,02	153,60 0,03
H^{c}		558,55 0,02	1,10 0,02	-3,10 0,04
H^{t}			507,36 0,02	-0,87 0,03
C^{α}				218,5 [b]

a) Unter den Parametern, die in Hz angegeben sind, sind die Standardabweichungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen der Protonen sind relativ zu Cyclohexan gemessen. Zur Kennzeichnung der Atome siehe Abb. 12 .

b) Die chemisch Verschiebung von C^{α} relativ zu C_6H_6 wurde dem ^{13}C-NMR Spektrum (Abb. 12) entnommen.

Die HH-Kopplungskonstanten des Vinylteils sind in guter Übereinstimmung mit den von Banwell und Sheppard[69] gemessenen Werten.

E Diskussion der Ergebnisse

I CC-Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Kernen

Um aus den experimentell ermittelten CC-Kopplungskostanten eine Aussage über die Verteilung der π-Elektronen in Butadien zu gewinnen, wurde davon ausgegangen, daß sich die CC-Kopplungskonstante additiv aus zwei Beiträgen zusammensetzt, die jeder einzeln auf die σ- bzw. auf die π-Elektronen des Moleküls zurückgeführt werden können.

Die Verteilung der σ-Elektronen auf die einzelnen Bindungen ist vorgegeben durch die vier sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatome des Moleküls. In der folgenden Diskussion wird nun zunächst die durch die σ-Elektronen vermittelte Kopplung abgeschätzt. Die Differenz zur experimentellen Kopplungskonstante ist dann der hier allein interessierende Anteil, der auf die π-Elektronen zurückgeht.

Der Anteil der σ-Elektronen an der Kopplungskonstante kann prinzipiell auf zwei Wegen gewonnen werden :

1. theoretisch durch quantenmechanische Rechnungen
2. empirisch durch den Vergleich mit Modellverbindungen.

1. Theoretische Grundlagen für die Berechnung von Kopplungskonstanten

Eine allgemeine Theorie der Wechselwirkung der Kernspins durch die magnetische Polarisation der Elektronen wurde von Ramsey[70] auf der Grundlage der quantenmechanischen Störungsrechnung 2. Ordnung entwickelt.

Hiernach kann die indirekte Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen A und B als Summe dreier Anteile betrachtet werden[71] :

$$(6) \qquad J_{AB} = J_{AB}(1) + J_{AB}(2) + J_{AB}(3)$$

Das erste Glied $J_{AB}(1)$ trägt der Wechselwirkung zwischen der Bewegung der Elektronen in den Orbitalen und dem magnetischem Moment der Kerne Rechnung. Dies läßt sich anschaulich so erklären : Jedes magnetische Kernmoment induziert einen Stromfluß in den Orbitalen, der wiederum ein zweites Magnetfeld erzeugt. Gegenüber der Feldrichtung dieses Magnetfeldes nehmen die magnetischen Momente benachbarter Kerne bestimmte Orientierungen ein.

$J_{AB}(2)$ berücksichtigt die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen dem Spin der einzelnen Kerne und dem der Elektronen.

Das dritte Glied $J_{AB}(3)$ geht auf die unmittelbare Wechselwirkung der Elektronen mit den einzelnen Kernen am jeweiligen Kernort zurück. Er wird deshalb auch als Fermi-Kontakt Term bezeichnet.

In alle drei Terme gehen die molekularen Wellenfunktionen des Grundzustandes und sämtlicher Triplett-Elektronenzustände und auch deren Energiedifferenzen ein ; daher ist es schon für kleine Moleküle unmöglich, diese Theorie ohne weitere Näherungen für eine numerische Berechnung der Kopplungskonstanten zu benutzen [27].

Ramsey[70] zeigte nun am Beispiel des H-D Moleküls unter Verwendung von ab-initio Wellenfunktionen, daß die Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und den verschiedenen Triplett-Elektronenzuständen durch eine konstante "mittlere" Anregungsenergie ΔE ersetzt werden können. Durch eine explizite Berechnung der einzelnen Glieder in Gleichung (6) hat er weiterhin nachgewiesen, daß $J_{HD}(1)$ und $J_{HD}(2)$ vernachlässigbar klein sind gegenüber dem Fermi-Kontakt Term $J_{HD}(3)$.

Auf der Grundlage dieser Näherungen wurden in der Folge auch zahl-

reiche Berechnungen von CC-Kopplungskonstanten mit quantenmechanischen Methoden unterschiedlichen Approximationsgrades durchgeführt [72, 73, 74]. Die numerische Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten der CC-Kopplungskonstanten ist jedoch schon für einfache Kohlenwasserstoffe sehr gering. Die bisherigen quantenchemischen Berechungen scheinen zur Bestimmung der genauen Zahlwerte der CC-Kopplungskonstanten noch wenig geeignet. Daher kann auf diesem Weg unser Ziel, die theoretische Ermittlung des σ-Anteils, nicht erreicht werden.

Jedoch läßt sich auf der Grundlage der Theorie von Ramsey durch verschiedene Vereinfachungen deutlich machen, daß ein Zusammenhang zwischen CC-Kopplungskonstanten und der Hybridisierung der Kohlenstoffatome besteht.

Mit den Näherungen von Ramsey erhielten Pople und Santry [28] unter Verwendung der LCAO-MO Methode für die Kopplungskonstante $^1J_{AB}$ den folgenden vereinfachten Ausdruck :

$$(7) \qquad {}^1J_{AB} = \frac{64\, h\, \beta^2}{9 \cdot \Delta E}\, \gamma_A \gamma_B \cdot s_A^2(O)\, s_B^2(O) \cdot P_s^2(AB)$$

Dabei haben die einzelnen Größen folgende Bedeutung :

h	Planck'sches Wirkungsquantum
β	Bohr'sches Magneton
ΔE	"mittlere" Anregungsenergie
γ_N	gyromagnetisches Verhältnis des Kerns N
$s_N^2(O)$	s-Elektronendichte am Ort des Kerns N
$P_s(AB)$	Bindungsordnung zwischen den Orbitalen s_A und s_B

Konstruiert man weiterhin die MO's aus Hybridorbitalen an jedem Atom von der Form

$$\Phi_N = a_N(s) + \sqrt{1 - a_N^2}\ (p),$$

so erhält man folgenden Zusammenhang zwischen deren s-Charakter a_N^2 und der Bindungsordnung P_s [28] :

$$(8) \qquad P_s^2(AB) = \frac{a_A^2 \cdot a_B^2}{1 + S_{AB}^2}$$

Substitution von Gleichung (8) in Gleichung (7) ergibt schließlich :

$$(9) \qquad {}^1J_{AB} = \frac{64\, h\, \beta^2}{9 \cdot \Delta E}\, \gamma_A \gamma_B \cdot s_A^2(O)\, s_B^2(O)\, \frac{a_A^2 \cdot a_B^2}{1 + S_{AB}^2}$$

Darin sind alle Größen entweder Naturkonstanten oder sie hängen wie γ_N und $s_N^2(O)$ nur von der Art der koppelnden Atome ab ; lediglich die s-Charaktere a_N^2 und das Überlappungsintegral S_{AB} sind Eigenschaften, die sich von Molekül zu Molekül ändern.

Gleichung (9) läßt sich daher in folgender einfacher Form schreiben :

$$(10) \qquad {}^1J_{AB} = \text{konst.} \cdot \frac{a_A^2 \cdot a_B^2}{1 + S_{AB}^2}$$

Betrachtet man nur eine Art von Kopplungskonstanten – wie z. B. die CC- oder die CH-Kopplungskonstanten in dieser Arbeit – , so kann das Überlappungsintegral S_{AB} in erster Näherung als konstant angesehen werden [31]. Unter Berücksichtigung all dieser Vereinfachungen erhält man nun eine Beziehung, in der die Kopplungskonstante ${}^1J_{AB}$ lediglich von dem s-Charakter der Bindung zwischen den betrachteten Atomen A und B abhängt :

$$(11) \qquad {}^1J_{AB} = \text{konst.}\ a_A^2 \cdot a_B^2$$

Auf dieser Beziehung beruhen alle bisherigen Versuche, die experimentellen CC- und CH-Kopplungskonstanten anhand der Elektronenstruktur organischer Moleküle zu interpretieren [31, 75, 76]. Inwieweit diese Proportionalität (11) auf die Beantwortung der in dieser Arbeit gestellten Fragen verwendet werden kann, soll im folgenden untersucht werden.

2. Kritische Betrachtung der bisherigen empirischen Beziehungen zwischen Kopplungskonstanten und Hybridisierung

Wie bereits oben ausgeführt, kann man den durch die σ-Elektronen vermittelten Anteil von CC-Kopplungskonstanten nicht direkt aus quantenchemischen Berechnungen erhalten. Daher ist man in früheren Arbeiten [31, 75, 77] so vorgegangen, daß man diesen σ-Anteil anhand experimenteller CC-Kopplungskonstanten von Modellverbindungen bekannter Elektronenstruktur abgeschätzt hat. Dieses Verfahren ist nur unter den folgenden drei Voraussetzungen durchführbar :

a) Es steht eine Methode zur Verfügung, die es erlaubt, den s-Charakter von Bindungsorbitalen zuverlässig zu bestimmen.

b) Es werden nur solche Modellverbindungen gewählt, in denen die betrachtete Bindung eine reine σ-Bindung ist und keine π-Bindungsanteile enthält.

c) Es ist ein funktioneller Zusammenhang zwischen dem s-Charakter einer Bindung und den Kopplungskonstanten $^1J_{AB}$ bekannt.

In welcher Weise bei bisherigen Untersuchungen diesen drei Punkten Rechnung getragen wurde, soll zunächst untersucht werden.

Muller und Pritchard [75] bestimmten die CH-Kopplungskonstanten in zahlreichen Kohlenwasserstoffen und stellten eine Beziehung auf

zwischen $^1J_{CH}$ und der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. Hierbei nahmen sie an, daß die Kohlenstoffatome in "idealer" sp^3-, sp^2- oder sp-Hybridisierung vorlagen. Weiterhin unterstellten sie, daß eine CH-Bindung keinen π-Beitrag enthält.

Unter diesen beiden Voraussetzungen konnten sie ihre Daten quantitativ auf der Basis der Proportionalität (11) interpretieren. Da der s-Charakter a_H^2 des Wasserstoffatoms in allen Verbindungen stets gleich 1 ist, ergab sich folgende Beziehung zwischen der experimentellen Kopplungskonstanten $^1J_{CH}$ und dem s-Charakter a_C^2 des jeweiligen Kohlenstoffhybridorbitals :

(12) $$^1J_{CH} = 500 \cdot a_C^2$$

Diese Gleichung hat man in der Folgezeit häufig dazu benutzt, den s-Charakter von C-Hybriden in CH-Bindungen aus der entsprechenden CH-Kopplungskonstante abzuschätzen [78]. Die so gewonnenen Zahlwerte für den s-Charakter der Kohlenstoffhybride gelten jedoch immer nur im Rahmen der von Muller und Pritchard angewandten Näherungen.

In welcher Weise CC-Kopplungskonstanten von der Hybridisierung der Kohlenstoffatome abhängen, haben zuerst Frei und Bernstein [31] systematisch experimentell untersucht.

Dazu bestimmten sie die CC-Kopplungskonstanten für alle sechs möglichen Kombinationen von hybridisierten Kohlenstoffatomen, die durch formale Einfachbindungen miteinander verknüpft sind :

sp^3-sp^3 sp^3-sp^2 sp^3-sp

sp^2-sp^2 sp^2-sp

sp -sp

Dabei entnahmen Frei und Bernstein die Hybridisierung der Kohlenstoffatome aus den CH-Kopplungskonstanten nach der empirischen Gleichung (12). Weiterhin nahmen sie an, daß der π-Bindungsanteil an $^1J_{CC}$ über die betrachteten formalen Einfachbindungen vernachlässigbar sei. Unter diesen Voraussetzungen kamen sie zu dem Ergebnis, daß ihre experimentellen Kopplungskonstanten $^1J_{CC}$ vom Produkt der s-Charaktere $a_1^2 \cdot a_2^2$ der Hybridorbitale von C^1 und C^2 in folgender Weise abhängen :

$$(13) \qquad {}^1J_{CC} = 575,5 \; a_1^2 \cdot a_2^2 - 3,4$$

Dieses Verfahren ist jedoch in zweierlei Hinsicht problematisch :

a) Frei und Bernstein bestimmten den s-Charakter der beiden Kohlenstoff-Hybridorbitale dadurch, daß sie sich ein Molekül in folgender Weise zerlegt dachten :

$$R_3C—CR_3 \longrightarrow R_3C\text{-}H + H\text{-}CR_3$$

Den s-Charakter der CH-Hybridorbitale erhielten sie aus den CH-Kopplungskonstanten von Verbindungen, die diesen Fragmenten ähnlich sind und übertrugen diesen auf die betrachtete CC-Bindung. Es wurde jedoch später von Masić u. M.[77] anhand der Methode der maximalen Überlappung in Frage gestellt, ob der s-Charakter der Kohlenstoff-Hybridorbitale einer CC-Bindung der gleiche ist, wie in einer "analogen" CH-Bindung.

b) Obwohl die Aussagen der MO-Theorie über die Verteilung der π-Elektronen in linear-konjugierten Verbindungen, besonders von Dewar u. M.[16,17], in Zweifel gezogen worden war, ist man heute doch zu der Überzeugung gekommen, daß den formalen Einfachbindungen von Molekülen mit konjugierten Bindungssystemen ein gewisser

π-Bindungsgrad zukommt [79]. Daher ist es fraglich, ob man den Einfluß der π-Elektronen auf die CC-Kopplungskonstante über diese Bindungen – wie bei Frei und Bernstein – vernachlässigen kann.

Aus diesen Gründen bleibt hier offen, ob sich der σ-Anteil der CC-Kopplungskonstanten für die oben genannten CC-Bindungstypen quantitativ durch die Gleichung (13) erfassen läßt oder ob sich darin nicht noch ein eventuell vorhandener π-Bindungsanteil verbirgt. Daher ist auch der Wert der Berechnung des σ-Anteils für Äthylen und Acetylen von Frei und Bernstein (siehe Tab. 5) sehr fraglich und damit auch die Abschätzung eines π-Elektronenanteils an der CC-Kopplungskonstante dieser Moleküle.

Wie oben ausgeführt, war eine der Voraussetzungen für die Proportionalität zwischen $^1J_{CC}$ und dem Produkt der s-Charaktere a_1^2, a_2^2 die Annahme, daß die Elektronendichte am Kernort $s^2(O)$ konstant ist. Grant und Litchman [80] haben jedoch eingewendet, daß für polare Verbindungen durch den induktiven Effekt der Substituenten von Molekül zu Molekül unterschiedliche Werte für $s^2(O)$ verwendet werden müssen.

Zwar würde man so eine numerisch besser angepaßte Frei/Bernstein-Gleichung erhalten, aber die grundsätzlichen Bedenken, ob nämlich die Gleichung (13) den σ-Anteil richtig wiedergibt, werden dadurch nicht ausgeräumt.

Maksić u. M. [77] haben die Frei/Bernstein-Beziehung in zweierlei Hinsicht verbessert: (1) Sie ermittelten den s-Charakter der C-Hybride theoretisch unter Verwendung der Methode der maximalen Überlappung und haben (2) die früher als konstant vorausgesetzte Überlappung S_{12} entsprechend Gleichung (10) explizit berücksichtigt.

Eine große Zahl von experimentell bestimmten CC-Kopplungskonstanten von Kohlenwasserstoffen lassen sich danach durch folgende

lineare Beziehung ausdrücken :

$$(14) \qquad {}^{1}J_{CC} = 1020,5 \; \frac{a_1^2 \cdot a_2^2}{1 + S_{12}^2} - 8,2$$

Aber auch hierdurch wird das für unsere Untersuchungen zentrale Problem, den σ- und π-Anteil von CC-Kopplungskonstanten voneinander zu trennen, nicht besser gelöst, weil Maksic u. M. die experimentellen Kopplungskonstanten nicht nur über Einfachbindungen, sondern sogar solche über Mehrfachbindungen ausschließlich im Sinne reiner σ-Beiträge gedeutet haben *).

3. Neue Beziehungen zwischen dem σ-Anteil von CC-Kopplungskonstanten und der Hybridisierung

In der vorliegenden Arbeit wird nun versucht, eine verbesserte quantitative Beziehung für den reinen σ-Anteil der CC-Kopplungskonstanten zu erhalten. Dabei ging man von der Vermutung aus, daß sich eine wesentliche Verbesserung dadurch erreichen läßt, wenn man die "verborgenen" π-Anteile in der Beziehung zwischen ${}^{1}J_{CC}$ und dem s-Charakter vermeidet.

Als Modellsubstanz wurden daher ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit solchen CC-Bindungen gewählt, von denen man annehmen kann, daß sie keinen π-Beitrag enthalten. Dies ist der Fall für alle CC-Bindungen vom Typ sp^3-sp^3, sp^3-sp^2 und sp^3-sp **). Die benutzten Mo-

*) In einer kürzlich von Günther und Herrig [101] veröffentlichten Arbeit wurde in gleicher Weise verfahren.

**) Dabei wurde vorausgesetzt, daß der geringe Anteil der Hyperkonjugation vernachlässigt werden kann [3].

dellverbindungen sind in Tabelle 20 aufgeführt und die C-Atome der betrachteten Bindungen gekennzeichnet.

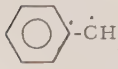
Wie oben ausgeführt, wurden die s-Charaktere von den einzelnen Autoren auf unterschiedliche Weise berechnet. Zur Korrelation der CC-Kopplungskonstanten haben wir nun all diese verschiedenen Sätze von s-Charakteren verwendet, um abzuschätzen, wie die Güte der Korrelation von der Methode abhängt, mit der diese Größen bestimmt werden. Im einzelnen wurden s-Charaktere benutzt, die gewonnen worden waren

(a) unter der Annahme idealer Hybridisierung,
(b) nach der Methode der maximalen Überlappung [77, 81]
(c) desgleichen jedoch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Überlappung entsprechend Gleichung(10) und
(d) mit Hilfe der MO-Theorie in der INDO-Näherung [82, 83, 84]

Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab die in Tabelle 21 aufgeführten vier Geradengleichungen (15a – d), sowie die zugehöringen Korrelationskoeffizienten R.

Aus den Gleichungen (a) bis (d) gewinnt man für die Modellverbindungen die in Spalte 3 bis 6 der Tabelle 20 aufgeführten theoretischen Kopplungskonstanten. Die für die zentrale Bindung in Butadien berechneten Werte sind mit den entsprechenden Fehlergrenzen am Ende der Tabelle angefügt.

Tab. 20 : Experimentelle und berechnete CC-Kopplungskonstanten über Einfachbindungen von Kohlenwasserstoffen

	$^1J_{C-C}$				
	(exp.)	Gl. (a)	Gl. (b)	Gl. (c)	Gl. (d)
$CH_3-\dot{C}H_2-\dot{C}H_3$	33[a]	35,0	---	---	35,5
$(CH_3)_3\dot{C}-\dot{C}H_3$	33,7[a]	"	34,2	34,2	32,4
$Ph-\dot{C}H_2-\dot{C}H_3$ *)	34,2[a]	"	33,5	33,4	35,4
$\dot{C}H_3-\dot{C}H_3$	34,5	"	32,7	32,5	36,6
$PH-\dot{C}H(CH_3)-\dot{C}H_3$ *)	34,8[a]	"	---	---	34,6
$Ph-\dot{C}(CH_3)_2-\dot{C}H_3$ *)	35,7[a]	"	35,1	35,2	32,6
$CH_2=\dot{C}H-(\dot{C}H_3)_2$	41,8[b]	41,7	42,9	42,8	42,0
$CH_2=\dot{C}H-\dot{C}H_3$	41,9[b]	"	45,8		44,1
$CH_2=\dot{C}(Ph)-\dot{C}H_3$ *)	42,9[b]	"	---	---	41,4
	44,2[c]	"	43,6	43,7	---
$HC\equiv\dot{C}-\dot{C}H_3$	67,4[d]	68,4	67,3	67,3	66,5
$Ph-C\equiv\dot{C}-\dot{C}H_3$ x)	68,6[c]	"	67,1	67,0	---
$CH_2=\dot{C}H-\dot{C}H=CH_2$	53,7	51,1 $\pm$1,5	56,4 $\pm$2,8	56,3 $\pm$3,0	56,0 $\pm$4,6

*) Ph = Phenyl

a) Zitat 84 b) Zitat 83

c) Zitat 31 d) Zitat 76

aus dem Vergleich der experimentellen Kopplungskonstanten von Butadien (zentrale Bindung), Benzol und Äthylen hervorgeht. Man findet in diesen drei Molekülen bei annähernd gleicher Hybridisierung einen Anstieg der Kopplungskonstanten $^1J_{CC}$ mit der π-Bindungsordnung.

Tab. 22 : CC-Kopplungskonstanten und π-Bindungsordnung nach verschiedenen quantenchemischen Methoden

	$^1J_{CC}$[Hz]	HMO[a]	-SCF-MO[b]	VB
	53,70	0,447	0,227	0,333[c]
	57,0[e]	0,667	0,667	0,623[d]
	67,75	1,000	1,000	1,000

a) Zitat 12 c) Zitat 10 e) Zitat 76

b) Zitat 85 d) Zitat 86

Wie aus den Daten der Tabelle 20 zu ersehen ist, wird auch bei Kohlenwasserstoffen ein Substituenteneffekt auf die CC-Kopplungskonstante beobachtet. So nimmt in der Reihe Äthyl-, i-Propyl- und t-Butylbenzol die experimentelle Kopplungskonstante $^1J_{CC}$ des Alkylrestes um 0,5 bis 1 Hz zu.

Der Effekt von Kohlenstoff-Substituenten dürfte im wesentlichen in einem Einfluß auf den σ-Anteil von $^1J_{CC}$ bestehen. Dabei erhebt sich die Frage, ob man ihn durch einen zusätzlichen additiven Term

$$(16) \qquad J(\text{exp.}) = J(\sigma) + J(\text{Subst.}) + J(\pi)$$

berücksichtigen muß, oder ob er sich bereits in dem s-Charakter

der Kohlenstoff-Hybridorbitale niederschlägt und damit zugleich nach Gleichung (11) in $J(\sigma)$ eingeht. Wie Summerhays und Maciel [84] mit Hilfe der INDO-Methode zeigten, enthalten die mit diesem Verfahren gewonnenen s-Charaktere der Hybridorbitale tatsächlich bereits die Information über die Kohlenstoff-Substituenten *).

Daher haben auch wir keinen zusätzlichen substituentenabhängigen Term J(Subst.) berücksichtigt.

4. Die CC-Kopplungskonstante über die zentrale Bindung in Butadien

Zunächst sollte unter Verwendung idealer Hybridisierung (Tab. 20, Spalte 3) untersucht werden, ob mit dieser groben Näherung schon eine "vernünftige" Korrelation erreicht wird, aus der die Größenordnung und das Vorzeichen des π-Anteils von $^1J(C^2C^3)$ abgeschätzt werden kann.

Wie aus Tabelle 21 hervorgeht, wird bereits mit dem s-Charakteren idealer Hybride eine Korrelationsgerade mit kleinen Standardabweichungen und einem guten Korrelationskoeffizienten R erhalten. Der hieraus zu 51,1 Hz berechnete σ-Anteil für $^1J(C^2C^3)$ (siehe Tab. 20) entspricht in der Größenordnung den Erwartungen: $J(\sigma)$ ist nicht

*) Nach Summerhays und Maciel [84] bewirkt der größere Raumbedarf einer Methylgruppe gegenüber einem H-Atom eine Umhybridisierung der Kohlenstofforbitale. Der CCH-Winkel am Kohlenstoffatom C^1 einer Äthylverbindung ist kleiner als der CCC-Winkel in der entsprechenden i-Propylverbindung, der wiederum kleiner ist als in der t-Butylverbindung. Mit dieser sukzessiven Winkelaufweitung bei zunehmendem Substitutionsgrad geht eine Zunahme des s-Charakters der CC-Bindung einher, sodaß auf der Grundlage der Beziehung (11) auch die CC-Kopplungskonstante in dieser Reihe ansteigt.

sehr verschieden von dem experimentellen Wert (53,7 Hz), d.h. der π-Elektronenbeitrag ist klein und wegen

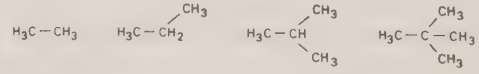
$$J(\text{exp.}) = J(\sigma) + J(\pi) \qquad (17)$$

positiv.

Die drei übrigen Methoden zur Bestimmung des s-Charakters (siehe Gleichung 15 b-d), die im Zahlwert des s-Charakters dem Einfluß der Kohlenstoff-Substituenten Rechnung tragen, ergeben ebenfalls gute Korrelationen zw. $^1J_{CC}$ und s-Charakter. Aus allen drei Geradengleichungen berechnet man übereinstimmend einen σ-Anteil von etwa 56 Hz (siehe Tab. 20). Da wir – wie auf S. 63 ausgeführt – einen positiven π-Beitrag erwarten, ist dieses Ergebnis überraschend, weil sich aus Gleichung (17) mit $J(\text{exp.}) = 53{,}7$ Hz ein zwar kleiner, aber negativer Zahlwert für den π-Beitrag $J(\pi)$ von etwa 2 Hz ergibt.

Es stellt sich daher die Frage, ob die Methode der maximalen Überlappung und das INDO-Verfahren die Einflüsse der Kohlenstoff-Substituenten auf die Hybridisierung qualitativ und quantitativ richtig wiedergeben. Um hierauf eine Antwort geben zu können, wären noch Untersuchungen in folgender Hinsicht notwendig:

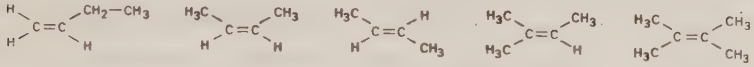
Es sollte in Zukunft ein systematisches Datenmaterial über CC-Kopplungskonstanten an einem Satz verwandter Moleküle erarbeitet werden. So ist z.B. der vollständige, heute nur zum Teil bekannte Datensatz der CC-Kopplungskonstanten in der Reihe Äthan, Propan, i-Butan und Neopentan nötig.



Anhand der CC-Kopplungskonstanten in diesen einfachen Systemen sollte dann überprüft werden, in welcher Weise mit den genannten

enten auf $^{1}J_{CC}$ Rechnung getragen wird.

Um weiterhin Aussagen über die Abhängigkeit von $^{1}J_{CC}$ zwischen sp^2-hybridisierten C-Atomen von Anzahl und Stellung der Kohlenstoff-Substituenten zu erhalten, sind die CC-Kopplungskonstanten in der Reihe Buten-1, cis- und trans-Buten-2, 2-Methylbuten-2 und 2,3-Dimethylbuten-2 von Interesse.



5. Die CC-Kopplungskonstante über die Doppelbindung in Butadien

Wie die MO-Theorie in ihren verschiedenen Näherungen zeigt, führt die Delokalisierung der π-Elektronen in Butadien zu einer Verminderung des π-Bindungsgrades der Doppelbindung [20].

Tab. 23: -Bindungsordnung der Doppelbindung in Butadien und Äthylen

Autoren	Butadien	Äthylen
Hückel [a]	0,894	1,000
Parr, Mulliken [b]	0,972	"
Moser [c]	0,975	"

a) Zitat 11 b) Zitat 85 c) Zitat 87

Es ist daher zu erwarten, daß auch der durch die π-Elektronen vermittelte Anteil der CC-Kopplungskonstanten über diese Bindung kleiner ist als der einer isolierten Doppelbindung. Im folgenden soll

daher $^{1}J(C^{1}C^{2})$ in Butadien mit den CC-Kopplungskonstanten von Modellverbindungen vergleichen werden, in denen keine konjugierten Doppelbindungen vorliegen.

Das einfachste Molekül mit einer isolierten Doppelbindung ist Äthylen, dessen CC-Kopplungskonstante von uns zu 67,75 Hz bestimmt wurde, im Vergleich zu 69,1 Hz für $^{1}J(C^{1}C^{2})$ in Butadien. Die Differenz kann jedoch nicht ausschließlich auf einen veränderten π-Beitrag zurückgeführt werden, da sich auch der σ-Anteil der beiden Kopplungskonstanten unterscheidet. Der σ-Anteil an der CC-Kopplungskonstanten hängt nämlich, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, von der Anzahl der Kohlenstoff-Substituenten an der Bindung ab. Dies zeigt auch der Gang der Kopplung vom unsubstituierten Äthylen (67,75 Hz) über Propen (70,0 Hz) zum Isobuten (72,6 Hz): Pro Kohlenstoff-Substituent nimmt $^{1}J(C=C)$ um 2 bis 3 Hz zu.

Demnach sollte für die beiden monosubstituierten Äthylene Butadien und Propen der σ-Anteil $J(\sigma)$ gleich sein. Die experimentelle CC-Kopplungskonstante in Butadien ist jedoch gegenüber Propen nach niedrigeren Zahlenwerten verschoben. Es ist daher zu vermuten, daß diese Erniedrigung von $^{1}J(C=C)$ um 0,9 Hz durch die Verringerung des π-Bindungsgrades in der Doppelbindung des Butadiens zustande kommt.

Die CC-Kopplungskonstante über die Doppelbindung in Styrol paßt jedoch nicht in dieses Bild: $J(C=C)$ entspricht mit 70,1 Hz etwa dem für Propen beobachteten Wert. Nach der MO-Theorie wird aber für die Doppelbindung Styrol eine dem Butadien entsprechende Verminderung des π-Bindungsgrades erhalten[13]. Die beobachtete Erhöhung von $J(C=C)$ in Styrol gegenüber Butadien kann daher nur auf einen veränderten σ-Anteil an dieser Kopplungskonstanten zurückgeführt werden. Da der Raumbedarf des Phenylrings erheblich größer ist als der der Vinylgruppe, wird der σ-Anteil von $J(C=C)$ in Styrol vermutlich

II CC-Kopplungskonstanten zwischen nicht-direkt gebundenen Kernen

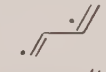
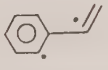
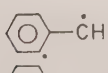
1. Die geminale CC-Kopplungskonstante des Butadiens

Die geminale CC-Kopplungskonstante $^{2}J(C^{1}C^{3})$ von Butadien läßt sich gut in die wenigen aus der Literatur bekannten Daten einordnen.

Roberts und Weigert [76] vermuteten, daß der Wert von $^{2}J_{CC}$ durch ähnliche Faktoren bestimmt wird wie $^{2}J_{HH}$ und $^{2}J_{CH}$. So beobachtet man in Analogie zu der großen HH-Kopplungskonstanten in Formaldehyd (+42,4 Hz) [88] und der relativ großen CH-Kopplungskonstante in Acetaldehyd [89] auch für $^{2}J_{CC}$ in Aceton einen großen positiven Wert von +16,1 Hz [90].

Demgegenüber sind $^{2}J_{HH}$ bzw. $^{2}J_{CH}$ in olefinischen Verbindungen im allgemeinen sehr klein : Nach Tabelle 11 betragen diese Kopplungskonstanten für Äthylen +2,39 bzw. −2,43 Hz. Da das magnetische Moment des ^{13}C-Kerns etwa viermal kleiner ist als das des Protons, sollte auch $^{2}J_{CC}$ etwa um den Faktor vier kleiner sein als $^{2}J_{CH}$. Erwartungsgemäß finden wir für $^{2}J(C^{1}C^{3})$ in Butadien einen kleinen Wert von 0,4 Hz.

Tab. 24 : Geminale CC-Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen

	$^{2}J_{CC}$ [Hz]
	-0,4
	2,5
	3,1 [a]
	0,78 [b]

Wie Tabelle 24 zeigt, wird $^2J_{CC}$ von der Delokalisierung der π-Elektronen kaum beeinflußt : Die geminale Kopplungskonstante $^2J(C^1C^3)$ in Toluol ist etwa vom gleichen Betrag wie der Wert für Butadien, obwohl in dem aromatischen Ring eine vollständige Gleichverteilung der π-Elektronen möglich ist. In welcher Weise $^2J_{CC}$ vom Hybridisierungsgrad der Kohlenstoffatome abhängt, läßt sich mit den wenigen vorhandenen Daten noch nicht endgültig entscheiden. Durch Berechnungen von $^2J_{CH}$ mit der MO-Theorie konnten Jameson und Damasco [92] in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen, daß $^2J_{CH}$ mit zunehmendem s-Charakter des äußeren Kohlenstoffatoms ansteigt. Wie der Vergleich von $^2J(C^{\alpha}C^2)$ in Toluol und Styrol zeigt, wird für die geminale CC-Kopplungskonstante die umgekehrte Reihenfolge beobachtet :

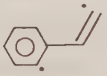
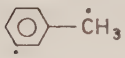
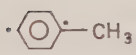
$$sp^2\text{-}sp^3 \;>\; sp^2\text{-}sp^2$$

Um einen eindeutigen Trend feststellen zu können, müßte die Reihe durch die Bestimmung von $^2J_{CC}$ in Phenylacetylen (sp^2-sp) vervollständigt werden.

2. Die vicinale CC-Kopplungskonstante des Butadiens

Die vicinale CC-Kopplungskonstante $^3J(C^1C^4)$ ist mit 9,27 Hz bedeutend größer als die geminale CC-Kopplungskonstante $^2J(C^1C^3)$. Dies steht in Analogie zu den CH-Kopplungskonstanten in Benzol [93] : Auch hier die Kopplungskonstante über zwei Bindungen (1,0 Hz) kleiner als die über drei Bindungen (7,4 Hz). In Tabelle 25 sind die von uns bestimmten vicinalen CC-Kopplungskonstanten zusammen mit den Daten für Toluol aufgeführt.

Tab. 25 : Vicinale CC-Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen

	$^3J_{CC}$
	9,27
	4,5
	3,84 a)
	9,45 b)

a) Zitat 45 . b) Zitat 91

Wir wollen zunächst diese Daten auf ihre Abhängigkeit von der Konformation untersuchen . Es ist bekannt, daß sowohl vicinale HH- als auch CH-Kopplungskonstanten von der Konformation des X-C-C-X Fragmentes abhängen. Die zuerst von Karplus [94] vorhergesagte Abhängigkeit von $^3J_{HH}$ vom Diederwinkel Θ wird durch die Gleichung

$$(18) \quad {}^3J_{HH} = A + B \cos\Theta + C \cos 2\Theta$$

beschrieben. Diese Kurve hat ein Minimum bei $\Theta = 90^\circ$ und es gilt $^3J(180^\circ) > {}^3J(0^\circ)$. Die experimentellen Befunde stimmen mit dem Ergebnis der Rechnung qualitiativ gut überein [95]. Die vicinalen CH-Kopplungskonstanten lassen sich zwar nicht durch eine einzige Gleichung beschreiben, doch gilt auch $^3J(180^\circ) > {}^3J(0^\circ)$ [96].

Demgegenüber findet man für die vicinale CC-Kopplungskonstante eine andere Reihenfolge : $^3J_{CC}$ in Toluol innerhalb des Ringes ($\Theta = 0^\circ$) ist etwas größer als $^3J_{CC}$ in Butadien ($\Theta = 180^\circ$).

Aussagen über den Verlauf der Kurve zwischen diesen beiden Extremwerten können mit den wenigen zur Verfügung stehenden Daten noch nicht gemacht werden.

Im folgenden soll näher untersucht werden, inwieweit die CC-Bindungslängen Einfluß auf $^3J_{CC}$ nehmen.

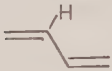
Während man für HH-Kopplungskonstanten eine lineare Abhängigkeit von der Länge der betreffenden CC-Bindung beobachtet [97], sollte sich für $^3J_{CC}$ kein solch einfacher Zusammenhang ergeben, da Unterschiede in drei CC-Bindungen den Betrag der Kopplungskonstanten beeinflussen können. Dennoch lassen sich die Variationen von $^3J_{CC}$ in Verbindungen in Tab. 24 mit gleichem Diederwinkel auf der Grundlage unterschiedlicher Bindungslängen plausibel machen : Die Kopplungskonstante in Styrol ist größer als in Toluol, da sie außer über zwei aromatische CC-Bindungen über die kürzere sp^2-sp^2 Bindung führt, während für Butadien der Kopplungsweg noch die kurzen olefinischen Bindungen beinhaltet. Der Betrag von $^3J_{CC}$ steigt daher mit kleiner werdender mittlerer Bindungslänge an.

III Die CH-Kopplungskonstanten des Butadiens

1. Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Kernen

In Tabelle 25 sind sämtliche in dieser Arbeit gemessenen CH-Kopplungskonstanten zwischen den direkt gebundenen Kernen zusammengefaßt. Sie liegen alle in dem Bereich, der für $^1J_{CH}$ von sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen gefunden wird.

Tab. 26 : CH-Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Kernen und s-Charaktere der C-Hybridorbitale

	$^1J_{CH}$[Hz]	$s = 100 \cdot a_C^2$ [nach Gl. (11)]
	159,21	31,8
	154,91	31,0
	152,74	30,5
	153,60	30,7
	156,15	31,2

Die beiden Kopplungskonstanten zwischen C^1 und den terminalen Protonen des Butadiens sind deutlich verschieden : $^1J_{CH}$ zum transständigen Proton H^1 ist um 4,3 Hz größer als zum cis-ständigen Proton H^2. Die CH-Kopplungskonstante von Äthylen liegt mit 156,15 Hz zwischen den beiden Werten von $^1J(C^1H^1)$ und $^1J(C^1H^2)$. Nimmt man an, daß die CH-Kopplungskonstante in erster Linie durch die Hybridisierung bestimmt wird [75], folgt daraus, daß der s-Charakter

des Hybrids C^1-H^2 gegenüber Äthylen abgenommen, während er für C^1-H^1 zugenommen hat. Diese Rehybridisierung ist möglicherweise auf eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen zurückzuführen [98]. Hierfür spricht auch, daß ein Unterschied von etwa 0,9 Hz zwischen der Kopplungskonstante $^1J(C^2H^3)$ zum tertiären Proton in Butadien und der entsprechenden Kopplungskonstanten in Styrol gefunden wird.

Mit Hilfe der empirischen Gleichung (12) von Muller und Pritchard lassen sich die s-Charaktere der entsprechenden Hybridorbitale abschätzen. Sie sind in Tabelle 24 hinter den jeweiligen CH-Kopplungskonstanten angegeben.
Mit diesen Daten soll im folgenden versucht werden, auch eine Aussage über den s-Charakter in den CC-Bindungen zu erhalten.

Aus der Valenzbindungstheorie ergibt sich die Forderung, daß die Hybridorbitale eines sp^n-hybridisierten C-Atoms folgende Orthogonalitätsbeziehung erfüllen müssen [31]:

$$(19) \qquad \sum_{i=1}^{n+1} a_i^2 = 1$$

Da der s-Charakter für die CH-Bindungen von C^1 bereits bestimmt wurde, läßt sich mit Gleichung (19) auch der s-Charakter des C^1-Hybridorbitals entlang der C=C Bindung (C^1-C^2) erhalten. Es ergibt sich so für C^1-C^2 ein s-Charakter von 37,2% , der größer ist als der eines ideal sp^2-hybridisierten C-Atoms (33,3%). Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Methode der maximalen Überlappung, aus denen sich für den σ-Teil von CC-Mehrfachbindungen stets ein erhöhter s-Charakter ergibt [81].

Schließlich sollte sich der s-Charakter des Hybrids von C^2 längs der C=C Bindung (C^2-C^1) mit Hilfe der experimentellen CC-Kopplungskonstanten $^1J(C^1C^2)$ = 69,1 Hz bestimmen lassen, wenn man

eine der Korrelationsgleichungen (15) zugrunde legt. Dies führt jedoch nur dann zu einem vernünftigen Ergebnis, wenn der -Bindungsanteil an $^1J(C^1C^2)$ vernachlässigbar ist.

Mit einem s-Charakter von $s_{1-2} = 37,2\%$ für C^1-C^2 und der experimentellen Kopplungskonstante erhält man aus Gleichung (15a) für C^2-C^1 einen s-Charakter von $s_{2-1} = 45\%$. Ein solch hoher Betrag ist sehr unwahrscheinlich, da sich nach ab-initio Rechnungen [99] die s-Charaktere der Hybride C^1-C^2 und C^2-C^1 nur geringfügig unterscheiden.

Einen plausiblen Wert für s_{2-1} erhält man nur, wenn man von der experimentellen Kopplungskonstante einen positiven π-Beitrag abzieht.
Der s-Charakter s_{2-1} ließ sich jedoch dadurch abschätzen, daß die Orthogonalitätsbeziehung (19) auf die Hybridorbitale von C^2 angewendet wurde.
Dazu haben wir zunächst den s-Charakter von C^2-C^3 aus Gleichung (15a) unter Vernachlässigung eines π-Beitrages für $J(C^2C^3)$ berechnet. Schließlich erhielten wir mit dem s-Charakter des CH-Hybridorbitals C^2-H aus Gleichung (19) für das Hybrid C^2-C^1 einen Wert von $s_{2-1} = 37,8\%$, der erwartungsgemäß nicht sehr verschieden von $s_{1-2} = 37,2\%$ ist. In der folgenden Abbildung sind die so gewonnenen s-Charaktere der Hybridorbitale nochmals zusammengefaßt .

Aus s_{1-2} und s_{2-1} wurde mit Gleichung (15a) ein σ-Anteil für $J(C^1$-$C^2)$ von etwa 61 Hz berechnet. Somit ergibt sich aus diesen einfachen Betrachtungen für diese Kopplungskonstanten über die C=C-Doppelbindung ein positiver π-Elektronenbeitrag von etwa 8 Hz. Dies ist in Übereinstimmung mit den auf S. 63 geäußerten Erwartungen.

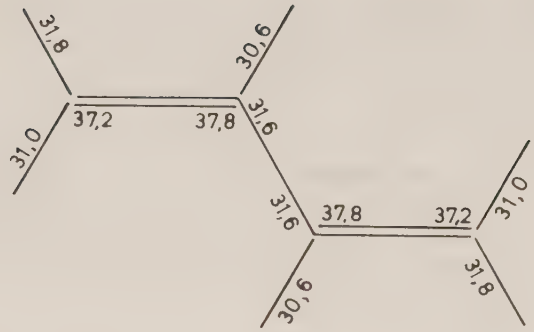


Abb. 14 : s-Charakter der Kohlenstoff-Hybridorbitale aus den CC- und CH-Kopplungskonstanten von Butadien

2. CH-Kopplungskonstanten zwischen nicht direkt gebundenen Kernen

Die geminale CH-Kopplungskonstante $^{2}J(C^{1}H^{3})$ über die Doppelbindung in Butadien (-0,05 Hz) ist dem Betrag nach erheblich kleiner als die entsprechende Kopplungskonstante in Äthylen (-2,43 Hz). Dieser Befund unterstützt die Annahme, daß die Größe und das Vorzeichen geminaler CH-Kopplungskonstanten stark von kleinen Änderungen des CCH-Winkels und von der Natur benachbarter Gruppen abhängt [92]. So beträgt die geminale CH-Kopplungskonstante in Benzol +1,0 Hz [93] und $^{2}J(C^{2}H^{4})$ über die zentrale Bindung in Butadien +4,07 Hz.

Bisher sind nur wenige Daten für CH-Kopplungskonstanten über mehr als zwei Bindungen in ähnlichen Systemen wie Butadien bekannt. Die vicinale CH-Kopplungskonstante $^{3}J(C^{1}H^{4}) = 4,43$ Hz in Butadien kann am besten mit dem für Benzol gemessenen Wert (+7,4 Hz) [93]

verglichen werden. In beiden Verbindungen ist $^{3}J_{CH}$ größer als $^{2}J_{CH}$. Die Differenz in dem Betrag der beiden CH-Kopplungskonstanten kann auf die unterschiedliche Konformation zurückgeführt werden. Das ^{13}C-C-C-H Fragment in Butadien besitzt eine synperiplanare (Diederwinkel $\Theta = 0^{o}$), in Benzol eine antiperiplanare ($\Theta = 180^{o}$) Konformation. Dies ist in Analogie zu den Unterschieden, die für vicinale HH-Kopplungskonstanten in diesen beiden Konformationen gefunden wurde [95]. Andererseits ist zu erwähnen, daß für das isoelektronische Acrolein eine vicinale CH-Kopplungskonstante J(C=C-C-H) von 0,95 Hz gemessen wurde [100], obwohl auch dieses Molekül planar ist und die gleiche Konformation vorliegt wie in Butadien.

Für die CH-Kopplungskonstanten von Butadien über vier Bindungen werden zwei verschiedene Werte beobachtet :
$^{4}J(C^{1}H^{5})$ zu dem cis-ständigen Proton beträgt -1,11 Hz und $^{4}J(C^{1}H^{6})$ zu dem trans-ständigen Proton 0,03 Hz. Die einzige Kopplungskonstante über vier Bindungen, die in einem Molekül vergleichbarer Struktur gemessen wurde, ist $^{4}J_{CH}$ zum para-ständigen Proton in Benzol [93]. Sie entspricht mit 1,1 Hz dem Wert von $^{4}J(C^{1}H^{5})$. Bei Kopplungen zwischen Protonen über vier Bindungen beobachtet man stets dann einen größeren Wert, wenn die betreffenden CH- und CC-Bindungen so angeordnet sind, daß sie ein "W" bilden (zick-zack Anordnung) [97]. Eine solche einfache Regel scheint für $^{4}J_{CH}$ in Butadien nicht gültig zu sein, da der absolute Wert von $^{4}J(C^{1}H^{6})$ kleiner ist als $^{4}J(C^{1}H^{5})$.

E Experimenteller Teil

I Spezielle Darstellungsvorschriften

Die für die Isotopensynthese benötigten hoch angereicherten ^{13}C-Ausgangsmaterialien wurden von der Firma Merck, Sharp + Dohme Montreal, Canada bzw. der deutschen Niederlassung Sharp + Dohme, München bezogen.

1. [1-^{13}C]Butadien (1)

Die Darstellung von 1 erfolgte nach einer Vorschrift von Atkinson u. M.[50].

Ein 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Magnetrührstab wurde 10 min mit Reinstickstoff gespült. Das obere Ende des Rückflußkühlers war mit zwei hintereinandergeschalteten Kühlfallen verbunden, um später das gasförmige Reaktionsprodukt aufzufangen. Die letzte Kühlfalle wurde mit einem Hg-Blubberventil gegen die Atmosphäre abgeschlossen. In den Reaktionskolben wurden 50 ml trockenes, frisch destilliertes DMSO gegeben. Unter starkem Rühren leitete man 30 min Stickstoff über die Oberfläche und gab anschließend 1,65 g (55,00 mmol) NaH (80 proz. Suspension in Öl) zu. Unter schwachem Stickstoffüberdruck wurde die Mischung so lange auf 65°C erhitzt, bis sich das NaH vollständig gelöst hatte (ca. 2 h). Zu der abgekühlten Reaktionsmischung wurden innerhalb von 15 min 18,7 g (48,8 mmol) Allyltriphenylphosphonium-bromid in vier Portionen zugegeben. Die Reaktion war schwach exotherm, sodaß die Temperatur kurze Zeit auf 40°C anstieg. Die dunkelrote Lösung wurde noch ohne weiteres Erhitzen etwa 1 h gerührt. Nachdem die Kühlfallen mit Trockeneis/Aceton gekühlt worden waren, gab man zu der Lösung 1,0 g (32,3 mmol) [^{13}C]Paraformaldehyd

(90,25% ^{13}C) hinzu. Die Reaktionsmischung wurde anschließend langsam erwärmt und 1 h bei 65°C gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion ließ man noch 16 h bei Raumtemp. stehen. Nachdem die Fallen mit flüssigem Stickstoff gekühlt worden waren, wurde unter langsamen Reduzieren des Drucks das gasförmige Produkt in den Fallen kondensiert. Bei einem Druck von 15 Torr wurde die Reaktionsmischung langsam auf etwa 60°C erwärmt. Das gesammelte, leichtflüchtige Produkt reinigte man durch mehrmaliges Umkondensieren an einer Hochvakuumapparatur, wobei das Gas jedesmal ein 10 cm langes Rohr mit $CaSO_4$ durchströmte.

Es blieben schließlich 0,63 g gasförmiges Produkt (36% Ausb. bezogen auf Paraformaldehyd), das dem ^1H-NMR-Spektrum zufolge noch drei Prozent einer niedermolekularen olefinischen Verunreinigung enthielt.

2. Die doppelt ^{13}C-markierten Butadiene 2, 3 und 4

Die Butadiene 2, 3 und 4 wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Mann und Nystrom [53] synthetisiert. Es soll hier zunächst die allgemeine Darstellungsvorschrift angegeben werden. Um Verluste zu vermeinden, wurden die Zwischenprodukte nicht isoliert.

Bernsteinsäure: Man erhitzte 1,2-Dibromäthan mit der doppelt äquivalenten Menge Kaliumcyanid (gesättigte wäßr. Lösung) und 8 ml Äthanol 3 h auf 90°C. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene KBr durch eine Glasfritte abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Nachdem das Alkohol/Wasser-Gemisch bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. abgezogen worden war, wurde der Rückstand zur Hydrolyse mit 15 ml konz. Salzsäure 4 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bis zur Trockene einge-

engt und die Bernsteinsäure durch Extraktion mit Äther im Soxhlett abgetrennt.

Bernsteinsäurediäthylester : Die Bernsteinsäure wurde ohne weitere Reinigung verestert. Dazu versetzte man mit 15 ml absol., mit trockenem HCl-Gas gesättigtem Äthanol und 40 ml Benzol und erhitzte am Mikrowasserabscheider. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungsmittel bei 15 Torr und Raumtemp. abgezogen.

[1,1,4,4-D_4] Butandiol-1,4 : Der Bernsteinsäurediäthylester in 50 ml absol. Äther wurde zu einer Mischung von 2,0 g $LiAlD_4$ (98% D) in 100 ml absol. Äther getropft und noch zwei Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem mit 6 N-Salzsäure hydrolysiert worden war, wurde die wäßr. Phase 84 h mit Äther perforiert.

[1,1,4,4-D_4] 1,4-Dibrombutan : Der Äther wurde abdestilliert und das Produkt mit 10 ml Wasser versetzt. Die Lösung sättigte man mit trockenem HBr-Gas und erhitzte 2 h auf 90–100°C, wobei weiter HBr eingeleitet wurde. Nach dem Abkühlen wurde 5 mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherextrakte mit gesättigter, wäßriger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über $CaSO_4$ getrocknet.

[1,1,4,4-D_4] Tetramethylen-bis-trimethylammonium-bromid : Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt mit 25 ml absol. Äthanol versetzt, das zuvor mit Trimethylamin gesättigt worden war. Die Mischung erhitzte man 1 h unter Rückfluß, wobei das überschüssige Trimethylamin durch ein Hg-Blubberventil entwich. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml absol. Äther zugefügt und über Nacht bei 4°C stehengelassen. Das ausgefallene, weiße Bis-quartäre-ammonium-bromid wurde abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen.

[1,1,4,4-D_4] Tetramethylen-bis-trimethylammonium-hydroxid : Das quartäre Ammoniumsalz überführte man in einen 50 ml Zweihalskolben, löste in 20 ml Wasser und versetzte mit feuchtem Silber-

oxid (aus 5,0 g $AgNO_3$ und 20 ml 8 proz. Kalilauge). Nach heftigem Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemp. im Vak. (1 Torr) bis zur Trockne eingeengt. Der Zweihalskolben wurde mit einem Gaseinlaß und einem Rückflußkühler versehen, dessen oberes Ende mit einer Waschflasche (mit 20 ml 3 N-Schwefelsäure), einem U-Rohr (mit $CaSO_4$) und zwei Kühlfallen verbunden war. Die Apparatur wurde 30 min mit Helium gespült und der Reaktionskolben langsam mit einem Graphitbad auf 250°C erhitzt. Das entstehende Trimethylamin wurde in der Waschflasche absorbiert, während das Butadien in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen kondensierte. Die Reinigung des Produktes erfolgte wie unter 1) beschrieben.

a) [1,1,4,4-D_4] [2,3-$^{13}C_2$]Butadien (2)

Nach dieser Vorschrift wurde 2 ausgehend von 3,0 g (15,8 mmol) [1,2-$^{13}C_2$]1,2-Dibromäthan (90% ^{13}C) in einer Ausbeute von 47% dargestellt.

b) [1,1,4,4-D_4][1,4-$^{13}C_2$]Butadien (3)

Als ^{13}C-markiertes Ausgangsmaterial für die Synthese von 3 wurde 1,0 g (15,6 mmol [^{13}C]Kaliumcyanid (90,9% ^{13}C) verwandt. Zur besseren Handhabung der kleinen Substanzmengen wurden vor der Veresterung 0,18 g (1,5 mmol) unmarkierte Bernsteinsäure (25% der Gesamtmenge) hinzugefügt. Es wurde schließlich 0,123 g 3 erhalten. (Ausb. 30%).

c) [2,3-$^{13}C_2$]Butadien (4)

4 wurde wie 2 ausgehend von 3,0 g (15,8 mmol)[1,2-$^{13}C_2$]1,2-Dibromäthan (90% ^{13}C) in einer Ausbeute von 60% dargestellt. Zur Reduktion des Bernsteinsäurediäthylesters wurde $LiAlH_4$ statt $LiAlD_4$ verwandt.

3. [1,2-D_2] [1,2-$^{13}C_2$] Äthan (6)

Zur Darstellung von (6) durch Addition von D_2 (99% D) an [1,2-$^{13}C_2$]-Äthan wurde nach einer Vorschrift von Kokes u. M. [56] Zinkoxid als Katalysator verwendet. Hierzu wurden 60 g ZnO (p. a.) in ein 40 cm Quarz-Rohr gefüllt und das Rohr mit einer Hochvakuumapparatur verbunden. Das untere Ende wurde mit einer Schliffkappe verschlossen. Das Rohr umgab ein Mantelofen, dessen Heizung mit Hilfe eines Platin-Thermoelements und des elektronischen Steuergerätes Typ 22 der Fa. Haake geregelt wurde. Zur Aktivierung des Katalysators erhitzte man zunächst bei 10^{-3} Torr 4 h auf 450°C und ließ anschließend unter D_2-Atmosphäre (350 Torr) auf Raumtemperatur abkühlen. Nach 18 h wurde nochmals 3 h bei 10^{-3} Torr auf 350°C erhitzt. Dann wurden 100 ml[1,2-$^{13}C_2$]Äthylen in das Katalysator-Rohr einkondensiert, D_2 bis zu einem Druck von 300 Torr eingelassen und die Apparatur verschlossen. Man ließ nun 46 h bei Raumtemp. stehen und kondensierte anschließend das gasförmige Produkt direkt in ein NMR-Röhrchen ein.

4. [α-^{13}C]Styrol (7)

Als ^{13}C-markiertes Ausgangsmaterial zur Synthese von 7 standen 2,0 g (16,3 mmol) [Carboxyl-^{13}C]Benzoesäure (90% ^{13}C) zur Verfügung.

a) Hieraus wurde zunächst [Carbonyl-^{13}C] Acetophenon nach einer Vorschrift von Jørgensen [57] dargestellt. In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler tropfte man unter Stickstoff-Atmosphäre zu 0,14 g (17,61 mmol) LiH in 12 ml wasserfreiem Äthylenglykoldimethyläther eine Lösung von 2,0 g [Carboxyl-^{13}C]Benzoesäure in der gleichen Menge des Lösungsmittels. Anschließend wurde 2,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen tropfte man bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min 12,2 ml einer 1,5 molaren Lösung von Methyllithium (18,6 mmol) in Äther zu und rührte noch 2 h bei Raumtemperatur.

Der Tropftrichter wurde nun durch einen Gummistopfen mit gebogenem Glasrohr ersetzt und die Reaktionslösung durch einen Stickstoff-Überdruck in einen 250 ml Kolben überführt, in dem eine Lösung von 3 ml konz. Salzsäure in 50 ml Wasser heftig gerührt wurde. Die wäßrige Phase sättigte man mit NaCl und perforierte 24 h mit Äther. Die Lösungsmittel wurden über eine 10 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und das Produkt über eine Mikrobrücke destilliert (Sdp.$_{20}$: 95°C).
Ausbeute : 1,76 g (90% d. Th.) [Carbonyl-^{13}C]Acetophenon

b) 1,76 g [Carbonyl-^{13}C]Acetophenon gelöst in 15 ml absol. Äther wurde unter Stickstoff-Atmosphäre zu einer Mischung von 0,15 g (3,94 mmol) $LiAlH_4$ in 25 ml absol. Äther getropft. Anschließend erhitzte man 2 h unter Rückfluß und hydrolysierte mit 10 ml Wasser. Die wäßr. Phase wurde ausgeäthert und der Ätherextrakt mit $CaSO_4$ getrocknet. Der Äther wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und schließlich das Produkt über eine Mikrobrücke destillert (Sdp.$_{12}$: 89°C).
Ausbeute : 1,35 g (80% d. Th.) [1-^{13}C]Phenyläthanol

c) Schließlich gewann man [α-^{13}C]Styrol durch Dehydratisierung von [1-^{13}C]1-Phenyläthanol in der Gasphase an einem Aluminiumoxid-Katalysator der Fa. Harshaw. Der Katalysator wurde in einem 40 cm Quarz-Rohr mit Hilfe eines Mantelofens auf 300°C erhitzt. Der Alkohol, der sich in einem 25 ml Kolben am unteren Ende des Rohrs befand, wurde bei 0,1 Torr und 50°C verdampft. Das obere Ende des Katalysator-Rohrs war mit zwei Kühlfallen verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Fallen mit Äther ausgespült und die äther. Lösung mit $CaSO_4$ getrocknet. Nach Zugabe von wenig Hydrochinon wurde der Äther über eine 10 cm Vigreus-Kolonne abdestilliert. Das Produkt wurde schließlich über eine Mikrobrücke destilliert (Sdp.$_{25}$: 53°C).
Ausbeute : 0,97 g (77% d. Th.) [α-^{13}C]Styrol.

II Aufnahme der NMR-Spektren

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die gasförmigen Produkte über eine Hochvakuum-Apparatur in die Meßröhrchen (äußerer Durchmesser 12 mm für ^{13}C-NMR und 5 mm für ^{1}H-NMR) kondensiert, in denen sich bereits das jeweilige Lösungsmittel befand. Die Röhrchen wurden dann unter Vakuum abgeschmolzen.

Die Lösungen der flüssigen Verbindungen wurden unter Normaldruck mit Argon gespült.

1. Die ^{1}H-NMR Spektren wurden mit einem Varian HA-100 Spektrometer im Frequenz-Sweep Verfahren aufgenommen. Das Spektrometer wurde auf die jeweils in den Abbildungen der Spektren angegebenen Lösungsmittel gelockt. Die Frequenzen der zur numerischen Anpassung verwendeten Linien wurden mit Hilfe eines elektronischen Zählers gemessen. Die Deuterium-Entkopplung wurde mit einer Frequenzdekade vom Typ Schlumberger TP 40/10 durchgeführt.

2. Die ^{13}C-NMR Spektren wurden mit einem Varian XL-100 Spektrometer in der Puls-Fourier Technik gemessen. Die FT-Einheit war mit einem 620L-16K Computer verbunden. Die Deuterium Resonanz des jeweiligen Lösungsmittels diente zur Feld-Frequenz Stabilisierung. Bei einer spektralen Breite von 1000 Hz und einer Aufnahmedauer von 4 sec (= 0,25 Hz/Punkt) konnten gleich intensive Linien mit einem Abstand von 0,8 Hz aufgelöst werden, während die Reproduzierbarkeit $\pm$ 0,1 Hz betrug. Störende Faltungen wurden durch sorgfältige Wahl der Trägerfrequenzen vermieden.

F Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, durch die Ermittlung der CC- und CH-Kopplungskonstanten von Butadien-1,3 eine Aussage über die Verteilung der π- Elektronen in diesem einfachsten linearkonjugierten Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{13}C-Isotops ist eine präzise Bestimmung von CC-Kopplungskonstanten auch mit der heute verfügbaren NMR-Technik nur in spezifisch ^{13}C-markierten Verbindungen möglich. Hierbei kann die Kopplungskonstante zwischen chemisch nicht äquivalenten ^{13}C-Kernen durch Einführung bereits eines ^{13}C-Atoms in hoher isotoper Konzentration gewonnen werden. Zur Ermittlung der Kopplungskonstanten zwischen chemisch äquivalenten Kernen war es notwendig, zwei ^{13}C-Atome einzuführen. Sie ist weiterhin dem Spektrum nur dann zu entnehmen, wenn beide Kerne mit anderen Kernen, z.B. Protonen, koppeln. Wir haben daher die ^{13}C-substituierten Verbindungen [1-^{13}C]Butadien (1), [1,1,4,4-D_4] [2,3-^{13}C]Butadien (2), [1,1,4,4-D_4] [1,4-$^{13}C_2$] Butadien (3) und [2,3-^{13}C]Butadien (4) gezielt synthetisiert.
Aus ihren ^{13}C- bzw. ^{1}H-NMR Spektren wurden sämtliche CC-Kopplungskonstanten von Butadien erhalten:

$^{1}J(C=C) = 69,1 \pm 0,2$ Hz $^{2}J(C=C-C) = -0,4 \pm 0,2$ Hz
$^{1}J(C-C) = 53,70 \pm 0,05$ Hz $^{3}J(C=C-C=C) = 9,27 \pm 0,05$ Hz

Daneben konnten auch alle CH-Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Kernen und die meisten CH-Kopplungskonstanten über mehrere Bindungen ermittelt werden.
Um die so erhaltenen Meßdaten vergleichen zu können, wurden die CC-Kopplungskonstanten der Grundkohlenwasserstoffe Äthan und Äthylen mit der heute wesentlich größeren Meßgenauigkeit erneut be-

stimmt. Als weitere Modellverbindung mit konjugierten Bindungen wurde Styrol untersucht.

Um aus den experimentell ermittelten CC-Kopplungskonstanten eine Aussage über die Verteilung der π-Elektronen in Butadien zu gewinnen, wurde davon ausgegangen, daß sich die CC-Kopplungskonstante additiv aus zwei Beiträgen zusammensetzt, die jeder einzeln auf die σ- bzw. π-Elektronen zurückgeführt werden können.

$$J(\text{exp.}) = J(\sigma) + J(\pi)$$

Den Beitrag der σ-Elektronen $J(\sigma)$ ermittelten wir auf der Grundlage der einfachen s-Charakter-Korrelation

$$^1J_{CC} = \text{konst.} \; a_1^2 \cdot a_2^2$$

Hierzu wurde eine Korrelation zwischen $^1J_{CC}$ über reine Einfachbindungen in Kohlenwasserstoffen und dem Produkt der s-Charaktere aufgestellt. Dabei wurden s-Charaktere verwendet, die nach verschiedenen Methoden erhalten worden waren. Aus den Geradengleichungen konnte $J(\sigma)$ für die zentrale Bindung in Butadien berechnet werden. Hieraus ergab sich, daß der π-Beitrag $J(\pi)$ — die Differenz zwischen der experimentellen Kopplungskonstanten und $J(\sigma)$ — sehr klein ist. Der π-Bindungsgrad der zentralen Bindung in Butadien dürfte danach einen Wert von 0,2 nicht übersteigen. Dies steht im Einklang mit der heute von der Theorie ermittelten Elektronenverteilung und den experimentell beobachteten Eigenschaften des Butadiens.

Endgültige Aussagen über das Vorzeichen des π-Beitrages von $^1J_{CC}$ konnten aus diesen Korrelationen noch nicht gewonnen werden. In künftigen Arbeiten muß dazu zunächst untersucht werden, in

welcher Weise Kohlenstoff-Substituenten Einfluß auf die CC-Kopplungskonstante nehmen.

Die Abnahme von J(C=C) in Butadien gegenüber Modellverbindungen mit isolierten Doppelbindungen wird auf eine Verminderung des Anteils $J(\pi)$ an J(C=C) und damit auf eine Verminderung des π-Bindungsgrades durch Delokalisierung zurückgeführt.

Anhand der CH-Kopplungskonstanten $^1J(CH)$ wurde der s-Charakter der Kohlenstoff-Hybridorbitale abgeschätzt und hieraus mit Hilfe der ermittelten Beziehung zwischen $^1J_{CC}$ und dem s-Charakter $J(\sigma)$ für die Doppelbindung abgeschätzt. Der Vergleich mit dem experimentellen Wert ergibt einen positiven π-Beitrag $J(\pi)$ von etwa 8 Hz.

Literaturverzeichnis

1) vgl. E. Müller, " Neuere Anschauungen der organischen Chemie " Springer Verlag , Berlin (1957), S. 198

2) H. Wollweber in Methoden der organischen Chemie (Hrsg. E. Müller) Thieme Verlag, Stuttgart (1970), Bd. V/1c, S. 981

3) M. J. S. Dewar , " Hyperconjugation " , Ronald Press Comp. , New York (1962), S. 62

4) L. S. Bartell, R. A. Bonham, J. Chem. Phys. 31, 400 (1959)

5) H. C. Allen, E. K. Plyler, J. Chem. Phys. 31, 1062 (1959)

6) R. A. Bonham, L. S. Bartell, J. Amer. Chem. Soc. 81 3491 (1959)

7) W. Haugen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 20, 1726 (1966)

8) A. Almenningen, I. M. Anfinsen, A. Haaland, Acta Chem. Scand. 24 , 43 (1970)

9) L. Pauling, J. Chem. Phys. 1, 280 (1933)

10) D. Clarkson, C. A. Coulson, T. H. Goodwin, Tetrahedron 19, 2153 (1963)

11) E. Hückel, Z. Physik 76, 628 (1932)

12) vgl. A. Streitwieser, " Molecular Orbital Theory for Organic Chemists " , Wiley + Sons, Inc. New York (1961)

13) M. J. S. Dewar, Theor. chim. Acta 9 , 1 (1967)

14) C. A. Coulson, Victor Henri Mem. Vol. Desoer, Liège (1948), 15

15) C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. A 207, 91 (1951)

16) M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959)

17) M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96 (1960)

18) M. J. S. Dewar, Tetrahedron 17, 123 (1962)

19) R. S. Mulliken, Tetrahedron 5,253 (1959)

20) R. S. Mulliken, Tetrahedron 6, 68 (1959)

21) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 58, 146 (1936)

22) K. Kutchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, J. Mol. Struct. 1, 463 (1968)

23) K. Wilhelm, Dissertation, Göttingen 1969

24) A. L. Segre, L. Zetta, A. Di Corato, J. Mol. Spectrosc. 32, 296 (1969)

25) R. L. Lipnick, E. W. Garbisch, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6370 (1973)

26) R. A. Friedel, H. L. Retcofsky , J. Amer. Chem. Soc. 85, 1300 (1963)

27) M. Barfield, D. M. Grant in "Advances in Magnetic Resonance" (Hrsg. : J. S. Waugh) Academic Press, New York 1965, Vol. 1, S. 149

28) J. A. Pople, D. P. Santry, Mol. Phys. 8, 1 (1964)

29) W. McFarlane, Quart. Rev. 23, 187 (1969)

30) R. M. Lynden-Bell, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. A 269 , 385 (1062)

31) K. Frei, H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. 38, 1216 (1963)

32) vgl. G. C. Levy, G. L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists" Wiley Interscience, New York, 1972

33) vgl. J. B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy" Academic Press, New York 1972

34) vgl. P. S. Pregosin, E. W. Randall, in "Determination of Org. Struct. by Physical Methods", (Hrsg. : F. C. Nachod, J. J. Zuckermann, Academic Press, New York 1971 , Vol. 4 S. 263

35) F. J. Weigert, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6021 (1972)

36) R. D. Bertrand, D. M. Grant, E. L. Allred, J. C. Hinshaw, A. B. Strong, J. Amer. Chem. Soc. 94,997 (1972)

37) M. P. Klein, G. W. Barton, Rev. Sci. Instruments, 34 , 754 (1963)

38) vgl. R. R. Ernst in "Advances in Magnetic Resonance", (Hrsg. J. S. Waugh , Academic Press, New York, 1966, Vol. 2, 1

39) E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971)

40) vgl. T. C. Farrar, E. D. Becker, "Pulse Fourier Transform NMR Academic Press", New York, 1971

41) W. Bremser, H. D. W. Hill, R. Freeman, Meßtechnik 79, 14 (1971)

42) R. R. Ernst, J. Chem. Phys. 45 , 3845 (1966)

43) K. F. Kuhlmann, D. M. Grant, R. K. Harris, J. Chem. Phys. 52, 3439 (1970)

44) G. Becher, Diplomarbeit, Göttingen 1970

44a) W. Lüttke, G. Becher , G. Schrumpf, Angew. Chem. 85, 357 (1973)

45) A. M. Ihrig, J. L. Marshall, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1756 (1972)

46) J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, " High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ", Pergamon Press Oxford 1967, Vol. 1 , S. 287

47) R. E. Carhart, J. D. Roberts, Organ. Magn. Resonance 3, 139 (1971)

48) R. E. Richards, T. Schaefer, Mol. Phys. 1, 331 (1958)

49) C. F. Hauser, T. H. Brooks, M. L. Miles, M. A. Raymond, G. B. Butler, J. Organ . Chem. 28, 372 (1963)

50) J. G. Atkinson, M. H. Fischer, D. Harley, A. T. Morse, R. S. Stuart, E. Synnes, Can. J. Chem. 43, 1614 (1965)

51) R. Greenwald, M. Chaykovsky, E. J. Corey, J. Org. Chem. 28, 1128 (1963)

52) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959)

53) K. M. Mann, R. F. Nystrom, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5894 (1951)

54) A. C. Cope, G. A. Berchthold, D. L. Ross, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3860 (1961)

55) G. C. Bond, P. B. Wells, Advan. Catal. Relat. Subj. 15, 257 (1964)

56) W. C. Conner, R. A. Innes, R. J. Kokes, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6858 (1968)

57) M. J. Jørgensen, Org. React. 18, 1 (1970)

58) R. Askani in " Methoden der Organ. Chemie " (Hrsg. E. Müller) Thieme Verlag Stuttgart 1972, Bd. V/1 b, S. 44

59) G. Schrumpf, G. Becher, W. Lüttke, J. Magnet. Resonance, 10, 90 (1973)

60) R. T. Hobgood, H. J. Goldstein, J. Mol. Spectroscopy, 12 , 76 (1964)

61) P. Diehl, R. K. Harris, G. Jones in " Progress in Nuclear Magnetic Resonance ", (Hrsg. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe), Pergamon Press Oxford 1967, Vol. 3, S. 1

62) S. Castellano, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41 3863 (1964)

63) P. Diehl, Helv. Chim. Acta, 48, 567 (1965)

64) H. Günther, Angew. Chem. 84 907 (1972)

65) K. A. McLauchlan, Chem. Comm. (1965), 105

66) R. J. Abraham, "The Analysis of High Resolution NMR Spectra", Elsvier Publ. Co., Amsterdam 1971

67) W. von Philipsborn, Angew. Chem. 83, 470 (1971)

68) P. L. Corie, Chem. Rev. 60, 363 (1960)

69) C. N. Banwell, N. Sheppard, Mol. Phys. 3, 351 (1960)

70) N. F. Ramsey, Phys, Rev. 91, 303 (1953)

71) vgl. J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance" McGraw-Hill, Inc. New York 1959

72) F. B. van Duijeneveldt, V. M. S. Gil, J. N. Murrel, Theor. chim. Acta 4, 85 (1966)

73) S. Polezzo, P. Cremaschi, M. Simonatta, Chem. Phys. Lett. 1, 357 (1967)

74) Y. Kato, Y. Fujimoto, J. Magnet. Resonance 1, 35 (1969)

75) N. Muller, D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768, 1471 (1959)

76) F. J. Weigerts, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6021 (1972)

77) Z. B. Maksić, Int. J. Quant. Chem. 5 301 (1971)
Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, M. Randić, Theor. chim. Acta 22, 70 (1971)

78) vgl. J. H. Goldstein, V. S. Watts, L. S. Rattet, in Progress in Nuclear Magnetic Resonance (Hrsg. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sugcliffe) Pergamon Press, Oxford 1971, Vol. 8, 103

79) vgl. E. M. Popov, G. A. Kogan, Russ. Chem. Rev. 37, 119 (1968)

80) D. M. Grant, W. M. Lichman, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3994 (1965)

81) M. Randić, Z. B. Maksić, Chem. Rev. 72, 43 (1972)

82) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 11 (1970)

83) V. J. Bartuska, G. E. Maciel, J. Magnet. Resonance 7 , 36 (1972)

84) K. D. Summerhays, G. E. Maciel , J. Amer. Chem. Soc. 94 8348 (1972)

85) R. G. Parr, R. S. Mulliken J. Chem. Phys. 18, 1338 (1950)

86) W. G. Peeney, Proc. Roy. Soc. A158 , 306 (1937)

87) C. M. Moser, J. Chem. Soc. (1954), 3455

88) B. L. Shapiro, R. M. Kopchik, S. J. Ebersole, J. Chem. Phys. 39, 3154 (1963)

89) E. Sackmann, H. Dreeskamp, Spectrochim. Acta 21, 2005 (1965)

90) H. Dreeskamp , Mol. Phys. 17, 429 (1969)

91) J. L. Marshall, A. M. Ihrig, D. E. Miller, J. Mol. Spectrosc. 43, 323 (1972)

92) C. J. Jameson, M. C. Damasco, Mol. Phys. 18, 491 (1970)

93) F. J. Weigert, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2967 (1967)

94) M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959) ; J. Amer. Chem. Soc. 85, 2870 (1963)

95) vgl. L. M. Jackman, S. Sternhell, " Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry " 2. Sufl. , Pergamon Press, Oxford 1969

96) R. Wasylishen, T. Schaefer, Can. J. Chem. 51, 961 (1973)

97) vgl. H. Günther, " NMR-Spektroskopie " , Thieme Verlag Stuttgart 1973

98) L. S. Bartell, J. Chem. Phys. 32, 827 (1960)

99) M. D. Newton, E. Switkes , J. Chem. Phys. 54, 3179 (1971)

100) M. Crecely, R. W. Crecely, J. H. Goldstein, J. Mol. Spectroscopy 37, 252 (1971)

101) H. Günther, W. Herrig, Chem. Ber. 106, 3938 (1973)

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. Bingel, Dr. Boldt, Dr. Brockmann, Dr. Flammersfeld, Dr. Glemser, Dr. Haas, Dr. Hilsch, Dr. Joost, Dr. Lüttke, Dr. Richtering, Dr. Schöllkopf, Dr. Spiteller, Dr. Wagner und Dr. Ziegler.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. S. Braun, Darmstadt und Herrn Dr. F. Bär, Marburg danke ich für die sorgfältige Aufnahme der ^{13}C-FT-NMR Spektren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Schrumpf für seine stete Bereitschaft zu klärenden Diskussionen.

Lebenslauf

Am 12. 4. 1946 wurde ich in Heiligenstadt/Eichsfeld als zwölftes Kind des Holzkaufmanns Hermann Becher und seiner Ehefrau Anna, geb. Schmitz, geboren. Von 1952 bis 1956 besuchte ich die Grundschule in Fürstenhagen/Krs. Witzenhausen und anschließend das Freiherr-vom-Stein Gymnasium in Hessisch-Lichtenau, wo ich im Februar 1965 die Reifeprüfung ablegte.

Mit dem Sommersemester 1965 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen, das ich nach 1 1/2 jähriger Unterbrechung zur Ableistung der Wehrpflicht im Sommersemester 1967 wieder aufnahm.

Am 23. 10. 1969 bestand ich die Diplom-Vorprüfung im Fach Chemie und arbeitete anschließend unter Anleitung von Herrn Prof. W. Lüttke im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen an einer Diplomarbeit mit dem Thema "Wege zur Darstellung ^{13}C-markierter 1,3-Butadiene".

Am 17. 12. 1970 legte ich die Diplomprüfung für Chemiker ab und war seitdem mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt. Daneben bin ich seit Juni 1972 als wissenschaftlicher Assistent an der Abhaltung des Organisch-Chemischen Praktikums beteiligt.

Am 28. 3. 1972 heiratete ich die Sozialpädagogin Monika, geb. Epp. Unsere Tochter Frauke wurde am 29. 5. 1973 geboren.